Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge

Begründet von F. B. Ahrens

Herausgegeben von Professor Dr. R. Pummerer-Erlangen

Neue Folge Heft 44

Kokereiteer und Rohbenzol

Von

Dr. Ing. Louis Schumann

Lab.-Leiter der Komm.-Ges. Julius Rütgers, Mährisch-Ostrau

Mit 78 Abbildungen und 47 Tabellen

1 · 9 · 4 · 0

VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART

Vorwort

Das vorliegende Buch ist in erster Linie als Einführung in die Verarbeitung von Kokereiteer und von Benzol und als Hilfsbuch für die Untersuchung dieser Rohprodukte und der aus ihnen hergestellten Zwischen- und Handelsprodukte gedacht. Aus diesem Grunde wurde mit Absicht auf die eingehende Behandlung der industriellen Praxis verzichtet und diese nur soweit besprochen, als es für das Verständnis der einzelnen Arbeitsgänge notwendig schien. Für den analytischen Teil sollte nicht eine bloße Aneinanderreihung von Arbeitsvorschriften gegeben werden; dies verbietet sich schon aus dem Grunde, weil manche der in der Teer- und Benzolindustrie üblichen Methoden sich nicht in eine ein für allemal festliegende Form bringen lassen, die nun jedes weitere Überlegen überflüssig machte. Der eigentlichen Behandlung von Rohteer und Rohbenzol wurde deshalb eine Besprechung einzelner Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Individuen vorausgeschickt; diese beschränkt sich naturgemäß auf solche Eigenschaften, die für die Verarbeitung und für die Untersuchung wichtig sind.

Die dem Texte beigefügten Zeichnungen von Apparaten verfertigte der seit langer Zeit im Laboratorium der Komm.-Ges. Julius Rütgers, Mähr.-Ostrau, tätige H. Erwin Burstein; derselbe hat auch die angegebenen elektrischen Heizgeräte entworfen.

Inhaltsverzeichnis

Erster Teil: Kokereiteer und Rohbenzol

I. Entstehung und Zusammensetzung des Kokereiteeres und des Rohbenzols

Kokereiteer und Rohbenzol entstehen als Nebenprodukte bei der Verkokung der Kohle im Koksofen.

Aus der Kohle kann durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln — besonders wirksam hat sich Pyridin unter Druck gezeigt[1]) — ein Bitumen gewonnen werden, das in der Hauptsache aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und aus sauerstoffhaltigen Verbindungen besteht. Beim Verkokungsprozeß wird dieses Bitumen nicht einfach ausgetrieben; infolge seiner ausgesprochenen Empfindlichkeit gegenüber höheren Temperaturen bildet es das Ausgangsprodukt für eine ganze Reihe von chemischen Umwandlungen: Abspaltung von Wasser, von Wasserstoff, von Seitenketten, Kondensation und Polymerisation, Reduktion sauerstoffhaltiger Produkte usw. Der im Koksofen verlaufende Prozeß ist also ein typischer Crackprozeß, nur bedeutend komplizierter als die Crackprozesse in der Erdölindustrie, bei denen es sich nur um Kohlenwasserstoffe aliphatischer und naphthenischer Art handelt.

Das thermodynamische Studium des Crackprozesses[2]) zeigt, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu paraffinischen und naphthenischen die größere Wärmebeständigkeit aufweisen: mit steigender Temperatur wird der Charakter des bei der Verkokung anfallenden Rohteeres und Rohbenzols immer mehr und mehr aromatisch. Neben dem einfachen Ringsystem des Benzols und seiner Homologen entstehen Substanzen mit kondensierten Ringsystemen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw. Aus den sauerstoffhaltigen Sub-

---

[1]) s. Hofmann und Damm, Mitteilungen aus dem Schles. Kohlenforschungsinstitut, Bd. I, S. 114.

[2]) s. Sachanen und Tilitschejev, Chemistry and Technology of Cracking. Egloff, Levinson und Bollmann, Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons.

stanzen wird Wasser entweder direkt oder durch Reduktion — durch den gleichzeitig anwesenden Wasserstoff — abgespalten[3]). Als Seitenketten treten in der Hauptsache Methylgruppen auf, da längere Seitenketten leichter abgespalten werden.

Ohne hier auf die verschiedenen Theorien der Teerbildung im Koksofen näher einzugehen, kann man die Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen[4]) in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das ursprüngliche Kohlenbitumen besteht in der Hauptsache aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie aus sauerstoffhaltigen Substanzen.

2. Je niedriger die Temperatur ist, auf welche die Kohle beim Verkoken (oder Schwelen) erhitzt wurde, desto mehr wird dieser Charakter des Kohlebitumens in dem anfallenden Teer gewahrt.

3. Das Produkt einer mäßigen Einwirkung von Wärme auf die Kohle ist der sog. Tieftemperaturteer; die bei niedriger Temperatur erhaltenen Teere — die sog. Schwelteere der Industrie — enthalten noch bedeutende Mengen nicht aromatischer Kohlenwasserstoffe; ebenso kommen in ihnen noch größere Mengen der aus den sauerstoffhaltigen Substanzen entstehenden Phenole vor.

4. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird der bei niedriger Temperatur entstandene Tieftemperaturteer in einen Hochtemperaturteer übergeführt; bei den hohen Temperaturen des Koksofens bestehen die Kohlenwasserstoffe des Kokereiteeres ausschließlich oder doch fast ausschließlich aus solchen der aromatischen Reihe[5]). Aus den sauerstoffhaltigen Substanzen entstehen Phenole und weiter Kohlenwasserstoffe.

Ausbeute und Zusammensetzung der bei der Verkokung einer bestimmten Kohle erhaltenen Produkte sind demnach in erster Linie bedingt durch die Verkokungstemperatur. Die folgenden Angaben sind einer Veröffentlichung des Fuel Research Board[6]) entnommen und beziehen sich auf eine Mitchel-Main-Kohle (eine stark backende Kohle):

[3]) s. Schrader, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 5, 452.

[4]) s. Strache-Lant, Kohlenchemie S. 379.

[5]) Von den durch Innenabsaugung erhaltenen Teeren und ähnlichen soll hier abgesehen sein.

[6]) Technical Paper Nr. 32 (1931). A Study of the Tars and Oils produced from Coal.

Tabelle 1

Verkokungstemperatur °C	400	500	600	700	800	900
Verkokungsdauer in Stunden	24	10,5	7,5	6,25	4,5	3,75
Koks %	86,2	79,3	75,2	72,5	70,3	69,5
Teer %	5,0	8,4	8,0	6,4	5,7	4,6
Wasser %	2,8	4,7	5,7	5,7	6,0	5,9
Gas %	2,7	6,3	10,1	12,9	15,8	16,2
Verlust %	3,3	1,3	1,0	2,5	2,2	3,8

(Angaben bezogen auf lufttrockene Kohle.)

Die weiteren Tabellen 2, 3 und 4 geben die Zusammensetzung des Kokses, des Gases und des Rohteeres wieder.

Tabelle 2
Zusammensetzung des Kokses (wasser- und aschefrei)

Verkokungstemperatur °C	400	500	600	700	800	900
Flüchtige Bestandteile %	19,3	9,7	5,2	3,0	3,0	3,5

Tabelle 3

Verkokungstemperatur °C	400	500	600	700	800	900
CO_2 %	5,9	4,2	4,1	2,3	2,3	1,5
C_nH_m %	4,3	4,2	6,2	5,0	6,0	4,9
H_2 %	10,9	18,5	27,4	40,5	45,1	50,1
CO %	1,6	2,2	4,1	3,7	5,2	7,0
C_nH_{2n+2} % . .	62,6	68,0	58,1	45,2	38,9	30,9
N_2 %	14,7	2,9	0,1	3,3	2,5	5,6

Tabelle 4
Analyse des Rohteeres

Verkokungstemperatur °C	400	500	600	700	800	900
d^{15}	0,959	1,005	1,062	1,100	1,162	1,182
Dest. bis 170°	5,2	8,6	5,6	4,1	2,0	2,4
170—230°	23,9	19,8	15,3	14,7	3,9	9,3
230—270°	15,5	14,1	11,1	10,3	9,4	5,4
270—360°	28,9	29,7	27,1	24,6	21,0	17,1
Pech	25,2	27,3	40,7	45,6	62,4	65,0
Verlust	1,3	0,5	0,2	0,7	1,3	0,8

Tabelle 5 gibt die Zusammensetzung des durch Auswaschen aus dem Rohgas erhaltenen Rohbenzols.

Tabelle 5

Verkokungs-temperatur °C	400	500	600	700	800	900
Kohlenwasser-stoffe:						
gesättigt %	68,8	58,3	43,0	29,7	21,2	21,9
ungesättigt %	24,0	27,8	20,0	16,8	22,3	8,1
aromatisch %	7,2	13,9	37,0	53,5	55,5	70,0

Die Aufarbeitung der einzelnen Rohteere auf Neutralöle, saure Öle und Basen ergab die in Tabelle 6 enthaltenen Zahlen.

Tabelle 6

Verkokungs-temperatur °C	400	500	600	700	800	900
Phenole %	17,1	19,3	18,3	15,7	6,1	4,0
Phenolsäuren und mehrwertige Phenole	0,2	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1
Basen	1,5	1,9	1,7	1,9	1,8	1,6
Neutralöle:						
gesättigt	17,3	11,9	3,5	1,3	Spur	Spur
ungesättigt	38,7	38,9	35,3	35,3	29,1	29,0

Die Aufarbeitung der Kokereiteere im Großbetrieb erfolgt, ebenso wie die Untersuchung im Laboratorium, durch Destillation: wenn auch die hierbei auftretenden Temperaturen weit unter denjenigen liegen, bei denen der Teer entstanden ist, so sind sie doch nicht ohne Einfluß auf die Teersubstanz; neben thermisch stabilen enthält der Teer ziemliche Mengen thermisch labiler Stoffe, welche während der Destillation Veränderungen erleiden[7]). Die aus den Ergebnissen der Destillation berechnete Zusammensetzung entspricht deshalb in quantitativer Hinsicht nicht ganz der Zusammensetzung des ursprünglichen Teeres. In qualitativer Hinsicht stimmen jedoch die auf diesem Wege erhaltenen Resultate mit den ohne Anwendung höherer Temperaturen erhaltenen — z. B. durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln — überein.

In chemischer Hinsicht unterscheiden wir im Kokereiteer in der Hauptsache drei Substanzgruppen:

[7]) s. S. 56.

a) in verd. Schwefelsäure lösliche Basen,
b) in verd. Natronlauge lösliche Phenole,
c) in diesen beiden Lösungsmitteln unlösliche Neutralstoffe, in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe.

Die neutralen Kohlenwasserstoffe machen die Hauptmasse der Teersubstanz aus. Neben den ersten Gliedern der einzelnen aromatischen Reihen — Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw. — enthält der Rohteer hauptsächlich deren Methyl- und Polymethylhomologe, während Homologe mit längeren Seitenketten nur in geringerer Menge vorkommen. Neben diesen, nur aus Kohlenstoff und aus Wasserstoff bestehenden Substanzen enthält der Rohteer sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige, die nicht zu den folgenden zwei Gruppen zu rechnen sind, wie Cumaron, Thiophen und Carbazol.

Der Menge nach an zweiter Stelle kommen die „Phenole“, in der Praxis der Teerdestillationen „saure Öle“ genannt; auch hier überwiegen die ersten Glieder der betreffenden Reihen: Phenol, die beiden Naphthole, Anthrole usw., und die Mono- und Dimethylderivate. Für die Zwecke der Systematik können wir sie uns aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Ringwasserstoffes durch die Hydroxylgruppe abgeleitet denken (s. Schema S. 45). Sie sind in verdünnter Natronlauge löslich.

An dritter Stelle schließlich stehen die basischen, in verdünnten Säuren löslichen Bestandteile: das Pyridin und seine Mono- und Dimethylderivate (Picoline und Lutidine), das Chinolin und das Isochinolin, und das Acridin. Systematisch lassen sie sich aus den Grundkohlenwasserstoffen durch Ersatz einer CH-Gruppe des Ringes durch N entstanden denken.

Was das im Kokereibetrieb anfallende Rohbenzol anbelangt, so wird nur ein geringer Teil davon zusammen mit dem Teer erhalten; infolge ihrer Dampfspannung verbleibt der größte Teil der Benzolkohlenwasserstoffe im Rohgas und wird aus diesem gewonnen. In der Praxis benutzt man für diesen Zweck auf den Koksanstalten ein zwischen 200 und 300° siedendes Teeröl, das sog. Waschöl, mittels welchem die Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Rohgas bis auf geringe Mengen herausgewaschen werden. Aus dem an Benzol „angereicherten“ Waschöl werden die absorbierten Kohlenwasserstoffe kontinuierlich abdestilliert und gehen, je nach ihrem Gehalte an höher siedenden Anteilen als Leichtöl (Gasleichtöl) oder als Rohbenzol bezeichnet, zur weiteren Verarbeitung.

An einzelnen Stellen und unter besonderen Bedingungen sind andere Verfahren zur Gewinnung des Rohbenzols in Anwendung, die auf Adsorption beruhen — Verwendung von Silicagel[8]) oder von α-Kohle; aus dem angereicherten Adsorbens werden die Benzolkohlenwasserstoffe dann periodisch abgetrieben. Schließlich kommt als drittes Verfahren zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Kokereigas die Kompression und Abkühlung des Gases in Betracht (Claude-Linde-Prozeß)[9]), (in Verbindung mit der Gewinnung von reinem Wasserstoff aus dem Kokereigas für die Erzeugung von synthetischem Ammoniak).

II. Systematische Übersicht über die im Kokerei-Rohteer und im -Rohbenzol enthaltenen Substanzen

Es ist nicht beabsichtigt, hier eine möglichst vollständige Zusammenstellung aller chemischen und physikalischen Eigenschaften der im Rohteer und im Rohbenzol enthaltenen Substanzen zu geben, vielmehr sollen nur jene besprochen werden, deren Kenntnis für die weitere Verarbeitung auf Handelsprodukte und für die Analyse von Wichtigkeit ist.

A. Neutralstoffe

Die Neutralstoffe kontinentaler Kokereiteere und -rohbenzole bestehen in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger, stickstoffhaltiger oder schwefelhaltiger Substanzen, die nicht sauren oder basischen Charakters sind und systematisch ebenfalls der aromatischen Gruppe zugerechnet werden. Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe kommen wohl in bestimmten Steinkohlenhochtemperaturteeren in nennenswerten Mengen vor, besonders in den höher siedenden Fraktionen derselben[10]); bei den typischen Kokereiteeren ist ihre Menge derart unbedeutend, daß sie einer besonderen Beschreibung nicht bedürfen.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe können, entsprechend den Anfangsgliedern der einzelnen Reihen, in Gruppen eingeteilt werden, welche nach diesen ersten Gliedern zu benennen sind: die Gruppen des

[8]) s. Hoffert-Claxton, Motor Benzole, Its Production and Use, 1938, S. 351 ff.

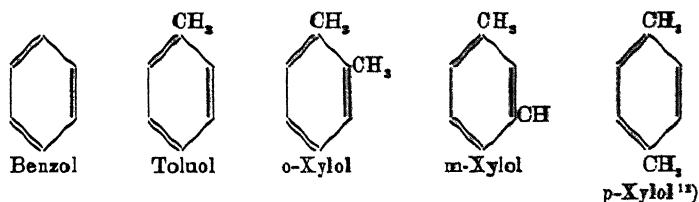
[9]) Stahl und Eisen 58, 689 (1938).

[10]) z. B. in den Innenabsaugeteeren, in den bei der Erzeugung von künstlichem Anthrazit anfallenden Teeren und in den Vertikalofenteeren der Gasanstalten.

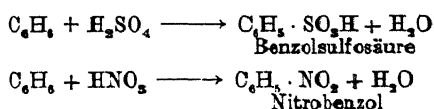
Benzols, des Naphthalins, des Acenaphtens, des Fluorens, des Phenanthrens, des Anthracens usw. Alle zu der Gruppe des Benzols gehörenden Kohlenwasserstoffe enthalten nur einen Benzolring, während die anderen Gruppen als kondensierte Ringsysteme aufzufassen sind, die teils nur aus Benzolringen, teils aus mit anderen Ringsystemen kondensierten Benzolringen bestehen. Eine über das Anthracen hinausgehende Kondensation zeigen die in den höchstsiedenden Anteilen des Kokereiteeres enthaltenen Pyren, Chrysen, Picen usw.

1. Die Gruppe des Benzols

Repräsentanten dieser Gruppe sind das Benzol selbst und seine Mono- und Dimethylderivate, welche den Hauptanteil des Kokereirohbenzols ausmachen; im Teer treten diese gegenüber den höher siedenden Homologen zurück.

Benzol — Toluol (CH_3) — o-Xylol (CH_3, CH_3) — m-Xylol (CH_3, CH_3) — p-Xylol (CH_3, CH_3) [11])

a) In chemischer Hinsicht sind alle diese Kohlenwasserstoffe gekennzeichnet durch die leichte Ersetzbarkeit eines oder mehrerer Kernwasserstoffe durch die Sulfo- und die Nitrogruppe:

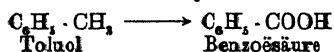
$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 \cdot SO_3H} + H_2O$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} + H_2O$$

Diese Reaktionen werden auch bei der Trennung aromatischer von nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei der Untersuchung von Treibstoffen, angewendet. Eine weitere, für die Zwecke der Untersuchung ausnutzbare Eigenschaft ist die Fähigkeit zur Pikratbildung, indem die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure Anlagerungsprodukte — Pikrate — bilden, die meist gut krystallisieren und sich durch einen scharfen Schmelzpunkt identifizieren lassen.

---

[11]) Da Strukturformeln nur zur Veranschaulichung der Systematik angeführt werden, erscheinen die obigen Formeln als genügend; über neuere Vorstellungen über den Benzolring s. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1931, Bd. I, S. 333 ff.

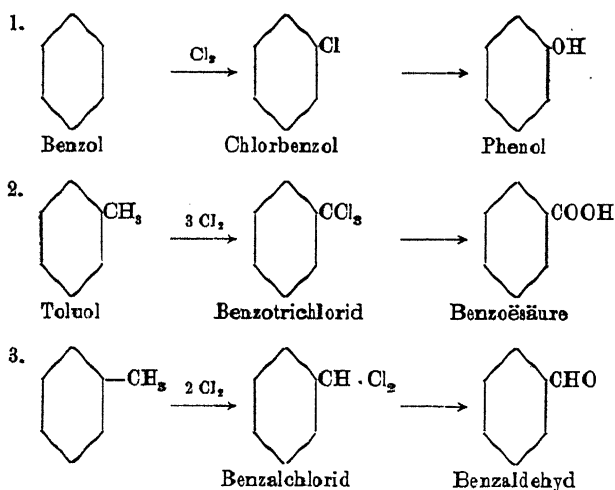
Gegen Oxydationsmittel: Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat ist im allgemeinen der Benzolring beständig[12]), während die Seitenketten zu Carbonsäuren oxydiert werden:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOH}$$

eine Reaktion, die vielfach zu Konstitutionsermittlungen in der Benzolreihe gedient hat.

Die Einwirkung von Halogenen ist eine doppelte, je nach den gewählten Reaktionsbedingungen, indem Substitution im Kern oder in der Seitenkette eintreten kann. Als technisch wichtige Reaktionen dieser Art seien hier zwei angeführt: die Einwirkung von Chlor auf Benzol, die zu Chlorbenzol führt, das gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann — es ist dies eine Herstellung von Phenol aus Benzol, die besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und neuerdings auch nach einem Verfahren der Firma Raschig[13]) in Deutschland durchgeführt wird, und die Einwirkung von Chlor auf Toluol, Überführung in Benzalchlorid und Benzotrichlorid, weiter in Benzaldehyd und Benzoësäure. In dem ersten Falle handelt es sich um eine Substitution im Kern, im zweiten um eine solche in der Seitenkette.

1. Benzol $\xrightarrow{Cl_2}$ Chlorbenzol (C_6H_5Cl) $\longrightarrow$ Phenol (C_6H_5OH)

2. Toluol ($C_6H_5CH_3$) $\xrightarrow{3\,Cl_2}$ Benzotrichlorid ($C_6H_5CCl_3$) $\longrightarrow$ Benzoësäure (C_6H_5COOH)

3. C_6H_5—CH_3 $\xrightarrow{2\,Cl_2}$ Benzalchlorid ($C_6H_5CH \cdot Cl_2$) $\longrightarrow$ Benzaldehyd (C_6H_5CHO)

Durch Hydrierung werden die Benzolkohlenwasserstoffe in die entsprechenden Hexamethylene übergeführt, die ihrerseits wieder bei

[12]) doch wird o-Xylol durch Chromsäure vollständig verbrannt.

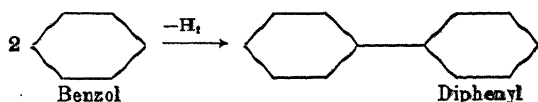
[13]) s. Ullmann, Encykl. d. techn. Chem. 2. Aufl. Bd. 8, S. 338, 339. Ang. Chem. 52, 591 (1939).

höheren Temperaturen Wasserstoff abspalten und aromatische Kohlenwasserstoffe zurückbilden. Diese letztere Reaktion ist in bezug auf die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen im Koksofen wichtig, da ein Teil der Aromaten ihr sicher seine Entstehung verdankt.

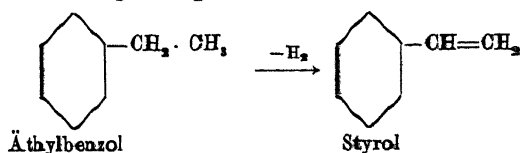
Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Benzolkohlenwasserstoffe bis zu höheren Temperaturen. Theoretisch können bei der Auflockerung des Moleküls vier verschiedene Arten von Reaktionen vor sich gehen:

1. Durchbrechen einer C-H-Bindung am Ring,
2. Durchbrechen einer C-H-Bindung in den Seitenketten,
3. Durchbrechen einer C-C-Bindung im Ring,
4. Durchbrechen einer C-C-Bindung in den Seitenketten.

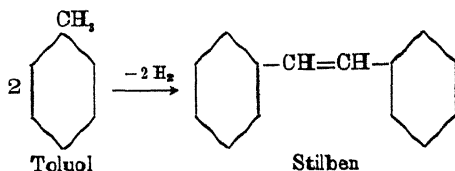
Im ersten Falle entstehen freie Radikale, die sich untereinander verbinden; so entsteht z. B. aus Benzol das Diphenyl:

2 Benzol $\xrightarrow{-H_2}$ Diphenyl

Im zweiten Falle entsteht durch Abspaltung von Wasserstoff ein in der Seitenkette ungesättigter Kohlenwasserstoff:

$-CH_2 \cdot CH_3 \xrightarrow{-H_2} -CH{=}CH_2$

Äthylbenzol → Styrol

oder aber durch Anlagerung zweier Radikale ein durch eine C = C-Brücke zusammengehaltenes System aus zwei Ringen:

2 (CH_3) $\xrightarrow{-2H_2}$ $-CH{=}CH-$

Toluol → Stilben

Das Reaktionsschema 4 führt zur ganzen oder teilweisen Abspaltung von Seitenketten unter Erhaltung des Benzolringes, während die nach Schema 3 verlaufenden Reaktionen eine Aufspaltung des Ringes bedeuten, wobei die Endprodukte Kohlenstoff und Wasserstoff sind[14]).

[14]) s. Egloff, Lewinson und Bollmann, Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons, 1932.

Tabelle 7

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	% C	% H	Kp_{760} korr. Grad	Kp	d_4^{20}	Fp Grad
1	Benzol	C_6H_6	78,1	92,26	7,74	80,5 R	—	0,879	5,4 R
2	Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	92,1	91,28	8,72	110,6 R	—	0,866	— 94,5 R
3	o-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	90,47	9,53	142,6 R	—	0,869 Sp	— 28 Sp
4	m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	90,47	9,53	139,0 R	—	0,865 Sp	— 54,8 Sp
5	p-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	90,47	9,53	138,4 R	—	0,861 Sp	16 Sp
6	Äthylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	106,2	90,47	9,53	136,9 R	—	0,866 Sp	— 93,9 R
7	n-Propylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	120,2	89,92	10,08	158,8 R	—	0,863	—
8	Isopropylbenzol (Cumol)	$C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	120,2	89,92	10,08	155,1 R	—	0,862	—
9	o-Äthyltoluol	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$ 1.2	120,2	89,92	10,08	—	164,5 Sp	0,881 Sp	—
10	m-Äthyltoluol	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$ 1.3	120,2	89,92	10,08	—	162 Sp	0,867 Sp	—
11	p-Äthyltoluol	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$ 1.4	120,2	89,92	10,08	—	161,2 Sp	0,863 Sp	—
12	Hemellitol	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ 1.2.3	120,2	89,92	10,08	—	175—175,5 Sp	0,895 Sp	—15 ÷ —20 Sp
13	Mesitylen	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ 1.3.5	120,2	89,92	10,08	164,5 R	—	0,862 Sp	— 57,5 Sp
14	Pseudocumol	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ 1.2.4	120,2	89,92	10,08	168,2 R	—	0,876 Sp	—
15	o-Cymol	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	134,2	89,49	10,51	—	—	—	—
16	m-Cymol	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	134,2	89,49	10,51	—	—	—	—
17	p-Cymol	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	134,2	89,49	10,51	176,8 R	—	0,857 Sp	—
18	Prehnitol	$C_6H_2 \cdot (CH_3)_4$ 1.2.3.4	134,2	89,49	10,51	204 Sp	—	—	— 4 Sp
19	Isodurol	$C_6H_2 \cdot (CH_3)_4$ 1.2.3.5	134,2	89,49	10,51	—	195—197 Sp	0,878	—
20	Durol	$C_6H_2 \cdot (CH_3)_4$ 1.2.4.5	134,2	89,49	10,51	—	194	—	79—80 Sp

Die mit „R" bezeichneten Werte sind entnommen aus: Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, 1923; die mit „Sp" bezeichneten aus: P. E. Spielmann, The constituents of Coal Tar, 1924.

Tabelle 8

Name	Siedetemperatur in °C							f (s. S. 20)	Spezifische Wärme bei 20° fl.	Latente Verdampfungswärme bei 760 mm	Schmelzwärme cal/gr
	100 mm	200 mm	300 mm	400 mm	500 mm	600 mm	700 mm				
Benzol (L.B.)	26,4	42,1	52,6	61,0	67,4	76,0	77,9	—	0,416 (L.B.)	93,9 (L.B.)	30,4 (L.B.)
Toluol (L.B.)	51,8	69,6	80,9	89,7	96,5	102,5	107,3	—	0,413 (L.B.)	86 (L.B.)	—
o-Xylol	79,0	97,5	109,8	119,7	127,2	133,8	139,6	1,1757	0,409 (I.C.T.)	82,5 (L.B.)	—
m-Xylol	76,0	94,3	106,5	116,3	123,8	130,3	136,0	1,1655	0,394 (I.C.T.)	82,1 (L.B.)	—
p-Xylol	75,3	93,6	105,8	115,6	123,0	129,6	135,3	1,1638	0,393 (I.C.T.)	81,0 (L.B.)	39,3 (L.B.)
Äthylbenzol	74,1	92,3	104,5	114,2	121,7	128,1	133,8	1,1595	—	77,2	—
n-Propylbenzol	92,7	111,9	124,8	135,0	142,8	149,7	155,7	1,2215	0,421 (I.C.T.)	71,8 (L.B.)	—
iso-Propylbenzol	89,6	108,6	121,3	131,5	139,2	146,0	151,9	1,2110	—	71,2	—
Mesytilen	97,6	117,0	130,0	140,4	148,3	155,2	161,3	1,2876	0,414 (L.C.T.)	78 (L.B.)	—
Pseudocumol	100,6	120,2	133,4	143,8	151,8	158,8	164,9	1,2481	0,420 (I.C.T.)	78,5	—
p-Cymol	108,0	128,0	141,3	152,0	160,2	167,3	173,5	1,2724	0,418 (I.C.T.)	67	—
Prehnitol	131,0	154,2	166,4	177,7	186,4	193,9	200,5	1,3498	—	71	—

Die in dieser Tabelle angeführten, mit Literaturangabe versehenen Werte sind aus Tabellenwerken entnommen; (L.B.) = Landolt-Börnstein II 1923; (I.C.T.) = Internat. Crit. Tables 1929, 5. Die anderen Werte sind berechnet.

Der tatsächliche Verlauf dieser Reaktionen wird dadurch kompliziert, daß die primär gebildeten Produkte ihrerseits sich weiter verändern, so daß es nicht immer möglich ist, aus den festgestellten Endprodukten sichere Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zu ziehen. Noch komplizierter wird dieser Verlauf bei Anwesenheit von Katalysatoren bzw. anderen sich an den Reaktionen beteiligenden Substanzen; Richtung der Reaktion und Reaktionsgeschwindigkeit hängen stark von den gewählten Bedingungen ab.

b) Physikalische Eigenschaften. Beim Studium der Literatur wird man oft finden, daß für eine bestimmte physikalische Eigenschaft, auch bei längst bekannten und oft untersuchten Substanzen, verschiedene Zahlen angegeben werden. Oder aber, wie z. B. bei Angaben über den Siedepunkt bei „gewöhnlichem" Druck, fehlt die Angabe des tatsächlichen Barometerstandes. Bei der Aufstellung der Tabellen S. 16/17 wurde nach Möglichkeit der Grundsatz beobachtet, nur solche Zahlen aufzunehmen, die unter definierten Bedingungen festgestellt wurden, evtl. bekannte Zahlen auf gleiche Bedingungen umzurechnen.

Aus Gründen der leichteren Übersicht wurden bestimmte Eigenschaften in Einzeltabellen zusammengefaßt.

Tabelle 7 enthält: Name, Formel, Molekulargewicht, prozentuale Zusammensetzung, Siedepunkt (Kp), spezifisches Gewicht (d), Schmelzpunkt (Fp) der wichtigsten Benzolkohlenwasserstoffe.

Siedepunkt. Die unter der Rubrik Kp angegebenen Werte sind in der angeführten Literatur ohne nähere Angaben des Druckes enthalten. Aus den Werten der Kolonne Kp_{760} korr. ergibt sich die Faustregel, daß bei Ersatz eines Kernwasserstoffes durch eine Methylgruppe der Siedepunkt um ca. 30° steigt. Auch für die Abschätzung des ungefähren Siedepunktes von substituierten Benzolen mit längeren Seitenketten kann die Regel angewendet werden, wenn für jedes C-Atom außerhalb des Ringes zu dem Siedepunkt des Benzols ca. 27° hinzugerechnet werden.

Spezifisches Gewicht. In der Tabelle ist das spez. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° gleich 1 angegeben. Für Tempp., die nicht zu weit von 20° entfernt sind, kann das spez. Gewicht aus der Formel $d_4^t = d_4^{20} \pm 0{,}0009\, t$ berechnet werden.

Das spezifische Gewicht d_t^t einer Substanz ist das Verhältnis des Gewichtes eines bestimmten Volums dieser Substanz zu dem Gewicht desselben Volums Wasser bei der gleichen Temperatur. (Als unbenannte Zahl zu unterscheiden von Dichtigkeit [Dichte] oder spezifischer Masse, $= g/cm^3$.) Die Umrechnung auf d_4^t erfolgt nach der Gleichung: $d_4^t = Q_t \cdot d_t^t$, in welcher Q_t die Dichte von Wasser bei t° ist.

Tab. 8 enthält die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken, die

spez. Wärme bei 20°, die latente Verdampfungswärme bei 760 mm und die latente Schmelzwärme.

Dampfdruck-Temperaturkurve (PT-Kurve). Die in Tabelle 8 für Benzol und Toluol angegebenen Werte sind, bis auf einige, die berechnet wurden, aus Tabellenwerken entnommen und gründen sich auf Versuchsresultate; die anderen Werte sind berechnet.

Ramsay und Young haben gefunden, daß die PT-Kurven zweier verschiedener Substanzen durch die Beziehung:

$$\frac{T'_1}{T'_2} = \frac{T_1}{T_2} + c\,(t'-t) \tag{1}$$

verbunden sind; hierin bedeuten:

T'_1 u. T'_2 die absoluten Siedetemperaturen bei dem Druck p',
T_1 u. T_2 die absoluten Siedetemperaturen bei dem Druck p,
t' u. t die Siedetemperaturen in °C eines der beiden Stoffe bei den Drucken p' u. p,
c eine Konstante.

Für chemisch ähnliche Stoffe, z. B. für die Homologen einer Reihe, wird $c = 0$ und die Beziehung dann eine sehr einfache:

$$\frac{T'_1}{T'_2} = \frac{T_1}{\quad} \tag{2}$$

Das heißt: ist die PT-Kurve einer Substanz A bekannt, so kann diejenige einer chemisch ähnlichen Substanz B aus ihr berechnet werden, wenn von B ein Siedepunkt bei einem bestimmten Druck gegeben ist.

Schon früher (1877) hatte Dühring ein Gesetz der „korrespondierenden Zustände" gefunden, das mathematisch so formuliert werden kann: sind t_1 und t_2 die Siedetemperaturen einer Substanz bei den Drucken p_1 und p_2, t_1' und t_2' die denselben Drucken entsprechenden Siedetemperaturen einer zweiten Substanz, so ist

$$t_1 - t_2 = q\,(t'_1 - t'_2) \tag{3}$$

Um demnach aus der bekannten PT-Kurve einer Substanz A die entsprechende Kurve einer zweiten Substanz B zu berechnen, ist hier die Kenntnis zweier Siedepunkte der Substanz B bei 2 Drucken erfordert, da dann q berechnet werden kann. Voraussetzung dabei ist, daß die Dämpfe der beiden Substanzen monomolekular sind.

Für die Berechnung der betr. Angaben der Tab. 8 wurde, da es sich um Homologe handelt, die Regel von Ramsay-Young zugrunde gelegt. Bezeichnen T_1 und T_2 die Siedetemperaturen von Ben-

zol (T_2) und eines Benzolhomologen (T_1) bei 760 mm, so ergibt sich für die Berechnung der PT-Kurve des Homologen:

$$T'_1 = f\,T'_2 \quad \left(\frac{T_1}{T_2} = f\right)$$

$$\text{resp. } t'_1 + 273 = f\,(t'_2 + 273)$$

$$t'_1 = f\,t'_2 + 273\,(f-1) \qquad (4)$$

Die Berechnung der PT-Kurven der Tab. 8 wurde nur für solche Homologe durchgeführt, für die der Kp_{760} korr. bekannt ist[15]).

Für Zwecke der Praxis und für das Druckintervall 100—760 mm sind die Zahlen genügend genau; für niedrigere oder höhere Drucke, sowie für wissenschaftliche Zwecke empfiehlt es sich immer, auf die Originaldaten zurückzugehen.

Ist der Siedepunkt nicht bei 760 m/m, sondern bei „gewöhnlichem Barometerdruck" angegeben, so kann dieser Wert auf 760 m/m umgerechnet werden, wenn der Druck bekannt und nicht zu weit von 760 m/m entfernt ist. Dies kann nach einer von S. Young[16]) angegebenen Formel: Korr. Glied $K = a\,(760 - P)\,(273 + t)$ geschehen, in welcher P den gemessenen Barometerdruck bedeutet, t die beobachtete Siedetemperatur; a ist eine Stoffkonstante, die für die einzelnen Substanzgruppen nur wenig voneinander verschiedenen Werte annimmt; für Benzol-Kohlenwasserstoffe kann man sie allgemein mit 0,00012 in die Rechnung einsetzen.

Spezifische Wärme. Aus den Zahlen der Tab. 8 ist ersichtlich, daß die spez. Wärme des Benzols und der einzelnen Homologen bei 20° keine großen Unterschiede aufweist. Die Veränderlichkeit mit der Temperatur ist ebenfalls bei allen praktisch gleich.

Ist s_0 die spez. Wärme bei 0° und s_t diejenige bei t°, so ist $s_t = s_0 + a\,t$, wobei a mit genügender Genauigkeit für Benzol und seine Homologen gleich 0,001 gesetzt werden kann.

Die mittlere spez. Wärme s_m zwischen den Temperaturen t und t_1 ist dann gleich:

$$s_m = s_0 + \frac{a\,(t + t_1)}{}$$

Latente Verdampfungswärme. Die latente Verdampfungswärme bei 760 m/m ist für eine Reihe von Benzolkohlenwasserstoffen direkt bestimmt; aus den Zahlen der Tab. 8 ist ersichtlich, daß sie mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Für diejenigen

[15]) Über eine allgemeine Ableitung von PT-Kurven aus der Kurve von n-Hexan s. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, 1923, S. 322 ff. und 5. Kap. S. 309 ff.; s. auch dort Literaturangaben betr. die Arbeiten von Ramsay-Young und v. Dühring.

[16]) Distillation Principles and Processes, 1922, S. 14.

Kohlenwasserstoffe, für die eine direkte Bestimmung nicht vorliegt, kann die latente Verdampfungswärme nach der Regel von Trouton[17]) berechnet werden; nach dieser sind latente Verdampfungswärme l, Molekulargewicht m und absolute Siedetemperatur T durch die Beziehung verknüpft:

$$\frac{m\,l}{T} = c \qquad (1)$$

Innerhalb bestimmter Substanzgruppen, z. B. Kohlenwasserstoffen, kann c konstant und gleich 20 angenommen werden (bei monomolekularem Dampf); bei bekanntem Siedepunkt und Molekulargewicht läßt sich dann l berechnen.

Für chemisch ähnliche Substanzen, für die die Beziehung von Ramsay-Young: $\frac{T'_1}{T'_2} - \frac{T_1}{T_2}$ gilt, hat die Trouton'sche Regel nicht nur bei 760 mm Gültigkeit, sondern auch bei anderen Drucken, d. h. für zwei derartige Substanzen A und B stehen die molekularen Verdampfungswärmen bei verschiedenen Drucken zueinander in demselben Verhältnis, wie die Siedetemperaturen bei den betr. Drucken:

$$\frac{m_1 l_1}{m_2 l_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{m_1 l'_1}{m_2 l'_2} = \frac{T'_1}{T'_2} \quad \text{und} \quad \frac{l'_1}{l'_2} = \frac{l_1}{l_2} \qquad (2)$$

Für die Kurve der Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme vom Druck ergeben sich demnach ähnliche Verhältnisse, wie für die PT-Kurve; aus dem Verhältnis der latenten Verdampfungswärme l_1 und l_2 und der l-P-Kurve der Substanz A läßt sich die gleiche Kurve für die Substanz B nach einer Gleichung: $l'_1 = f\,l'_2$ berechnen.

Die totale Verdampfungswärme wurde für Benzol von Regnault[18]) bestimmt; innerhalb der Grenzen von 7 und 215° kann sie durch die Gleichung: $L = 109{,}0 + 0{,}24429\,t - 0{,}0001315\,t^2$ dargestellt werden. Aus den Bestimmungen von Tréhin[19]) ergibt sich für die mittlere spezifische Wärme des Benzols zwischen 0 und t^0: $s = 0{,}388 + 0{,}001\,t/2$; aus diesen Daten kann die latente Verdampfungswärme des Benzols bei verschiedenen Drucken berechnet werden. (Tab. 9: 3. Kolonne; die 4. Kolonne enthält die aus den Resultaten mehrerer Beobachter berechneten Werte, die den I.C.T. entnommen wurden.)

[17]) Phil. Mag. 18, 84 (1884). (Über eine Ableitung der Trouton'schen Regel aus der reduzierten Zustandsgleichung: s. Sackur, Thermochemie und Thermodynamik. 2. Aufl. S. 35.)

[18]) Ann. chim. phys. (4), 29, 423 (1871).

[19]) Ann. Phys. 59, 246 (1921).

Tabelle 9

p m/m	t°	l cal/g n. Regnault	l cal/g ber. n. I.C.T.
100	26,4	104,8	102,9
200	42,1	101,9	100,4
300	52,6	99,7	98,7
400	61,0	97,7	97,3
500	67,4	96,6	96,3
600	73,0	95,1	95,4
700	77,9	94,0	93,9

Aus der letzten Kolonne berechnet sich l für Benzol bei 760 mm zu 93,7 cal; legt man diesen Wert zugrunde und berücksichtigt, daß in der Gleichung $\frac{l'_1}{l'_2} = \frac{l_1}{l_2}$ $l_1 = \frac{c\,T_1}{m_1}$ ist, so ergibt sich die latente Verdampfungswärme l'_1 (bei dem Druck p') zu

$$l'_1 = \frac{l'_2 \cdot l_1}{l_2} = \frac{l'_2 \cdot c\,T_1}{93,7 \cdot m_1} \text{ und } l'_1 = \frac{0,213\,T_1\,l'_2}{m_1}$$

Für die Methylhomologen des Benzols ergeben sich für den Faktor $f = 0,213\ T_1/m_1$ die in Tab. 10 angegebenen Mittelwerte.

Tabelle 10

Anzahl der Methylgruppen	f
1	0,89
2	0,825
3	0,785
4	0,75

Spezifisches Gewicht von Benzoldampf. Bezeichnet m das Molekulargewicht, V das Molekularvolum und g das spezifische Gewicht einer gasförmigen Substanz, so ist

$$g = \frac{-}{V}$$

Für 0° und 760 mm ist für Benzol $m = 78$; $V_0 = 22,4$ und $g_0 = 3,48$ kg/cbm in technischen Einheiten. Nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte ist für gleiche Temperaturen ($T_1 = T_0$):

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{V_0}{V_1} = \frac{g_1}{g_0}$$

Nach dem Gesetz von Gay-Lussac ist für gleiche Drucke ($P_1 = P_0$):

$$\frac{g_1}{g_0} = \frac{T_0}{T_1}$$

Aus der Kombination beider ergibt sich:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1}$$

Für Benzol ist

$$g_0 = 3{,}48$$
$$P_0 = 760 \text{ mm}$$
$$T_0 = 273^{\circ}$$

es ergibt sich dann:

$$g_1 = 1{,}25 \frac{P_1}{T_1}$$

Allgemein ergibt sich für die Benzolkohlenwasserstoffe

$$g = a \cdot \frac{P}{T}, \text{ wobei } a = \frac{m}{22{,}4} \cdot \frac{273}{760} = 0{,}016 \text{ m ist.}$$

Für die Berechnung von spez. Gewichten von Dämpfen, die sich aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen — z. B. Benzol mit Toluol und Xylol — bilden, ist der Teildruck (p) (Partialdruck) eines dieser Kohlenwasserstoffe im Dampf nicht gleich dem Eigendruck P, den er allein bei der Temperatur T zeigen würde; vielmehr ist der Teildruck abhängig von der Zusammensetzung der Mischung[20]).

Bedeuten:

P_b, P_t, P_x die Eigendrucke von Benzol, Toluol und (o-m-p-) Xylol;
p_b, p_t, p_x die Teildrucke „ „ „ „ „ „
b, t und x die prozentuelle Zusammensetzung der flüssigen Phase;
m_b, m_t, m_x die Mol.-Gewichte von Benzol, Toluol, Xylol;
x_b, x_t, x_x die Molenbrüche in der flüssigen Phase;

so bestehen die Beziehungen:

$$p_b = x_b P_b \qquad x_b = \frac{m_b}{\frac{b}{m_b} + \frac{t}{m_t} + \frac{x}{m_x}}$$

$$p_t = x_t P_t \qquad x_t = \frac{\frac{t}{m_t}}{\frac{b}{m_b} + \frac{t}{m_t} + \frac{x}{m_x}}$$

$$p_x = x_x P_x \qquad x_x = \frac{\frac{x}{m_x}}{\frac{b}{m_b} + \frac{t}{m_t} + \frac{x}{m_x}}$$

Als Ergänzung zu den Angaben über die Siedetemperaturen der Benzolkohlenwasserstoffe bei Drucken von 100 mm aufwärts enthält die Tab. 11 Dampfdrucke in mm bei Temperaturen von 0—50°[21]).

[20]) Nähere Ausführungen s. S. 27.

[21]) Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, 1923, S. 191.

Tabelle 11

t°	0	10	20	30	40	50
Benzol	26,6	44,8	74,8	118	182	269
Toluol	6,7	12,7	22,3	37,2	59	93
o-Xylol	—	2,4	4,6	8,5	15,4	26
m-Xylol	—	2,7	5,1	9,5	17,1	29,0
p-Xylol	—	3,1	5,8	10,8	18,8	31,4

Verbrennungswert, Heizwert, Luftbedarf bei der Verbrennung. Als Verbrennungswert Q wird die im Kalorimeter pro 1 g Substanz entwickelte Wärmemenge bezeichnet, ausgehend von dem Zustand der Substanz bei 15° und einer Temperatur der Reaktionsprodukte von ebenfalls ca. 15°.

Als Heizwert H bezeichnet man diejenige Wärmemenge, die bei der Verbrennung tatsächlich frei wird, wenn die Verbrennungsgase nur bis auf eine bestimmte Arbeitstemperatur — z. B. die Temperatur t der Auspuffgase eines Motors — abgekühlt werden. Gegenüber dem Verbrennungswert ist der Wärmeinhalt der Verbrennungsgase gering und kann vernachlässigt werden; für je 1 g gebildeten Wasserdampf sind jedoch 540 cal. in Abzug zu bringen. Enthält die untersuchte Substanz a % Wasserstoff, so werden bei der Verbrennung von 1 g $\frac{18}{2} \; \frac{\quad}{100} = \frac{9\,a}{100}$ g H_2O gebildet; der Heizwert H ist dann gleich:

$$H = Q - \frac{540 \cdot 9a}{100} \text{ cal}$$

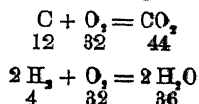
Tabelle 12

	Q cal/g	H cal/g	LV cbm/kg
Benzol	10,030	9,665	10,35
Toluol	10,190	9,766	10,53
o-Xylol	10,290	9,827	10,68
m-Xylol......	10,280	9,817	10,68
p-Xylol	10,260	9,797	10,68
Aethylbenzol ..	10,300	9,837	10,68
Mesitylen	10,340	9,850	10,77
Pseudocumol ..	10,320	9,830	10,77
Cymol	10,530	10,020	10,85

Luftbedarf bei der Verbrennung (s. Tab. 12). Der theoretische Luftbedarf LV pro 1 kg bei der vollständigen Verbrennung kann aus der Elementaranalyse berechnet werden. 1 kg Benzol

z. B. enthält 0,923 kg Kohlenstoff und 0,077 kg Wasserstoff; die zur Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge ist dann aus den Gleichungen

$$\underset{12}{C} + \underset{32}{O_2} = \underset{44}{CO_2}$$

$$\underset{4}{2\,H_2} + \underset{32}{O_2} = \underset{36}{2\,H_2O}$$

zu berechnen und ergibt sich:

für Kohlenstoff zu $\frac{32}{12} \cdot 0{,}923 = 2{,}46$ kg

und für Wasserstoff zu $\frac{32}{4} \cdot 0{,}077 = 0{,}616$ kg

insgesamt 3,076 kg, die bei 0° und 760 mm $\frac{22{,}4}{32} \cdot 3{,}076 = 2{,}153$ cbm Sauerstoff oder 10,4 cbm Luft entsprechen.

Für die Berechnung des theoretischen Luftverbrauches LV — (Luft von 0° und 760 mm) — bei Kohlenwasserstoffen, deren prozentuelle Zusammensetzung — % C und % H — bekannt ist, läßt sich aus obigen Gleichungen folgende Formel aufstellen:

$$LV = \left(\frac{32}{12} \cdot \frac{\%\,C}{100} + \frac{32}{4} \cdot \frac{\%\,H}{100}\right) \frac{22{,}4}{32} \quad \frac{100}{20{,}8}$$

die nach einer Reihe von einfachen Umformungen auf die Formel

$$LV = \frac{22{,}4}{12 \cdot 20{,}8} \cdot 100 + \frac{\%\,H \cdot 22{,}4 \cdot 2}{20{,}8 \cdot 12} \text{ oder } LV = 8{,}97 + 0{,}179\,\%\,H$$

gebracht werden kann.

Explosionsgrenzen. Die Explosion eines Kohlenwasserstoff-Luftgemisches ist nur dann möglich, wenn die Menge des Kohlenwasserstoffs innerhalb gewisser Grenzen liegt, die als untere und als obere Explosionsgrenzen bezeichnet werden. Die für derartige Grenzen gefundenen Werte sind immer in gewissem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig; für die Benzolkohlenwasserstoffe kann man mit folgenden ungefähren Grenzwerten rechnen:

Tabelle 13

	Untere Grenze Vol.-%	Obere Grenze Vol.-%
Benzol .	1,4	7,5
Toluol .	1,3	6,8
m-Xylol	1,4	4,2

Flammpunkt. Als Flammpunkt wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher eine bestimmte Substanz an ihrer Oberfläche

soviel Dampf entwickelt, daß ein explosives Gemisch entsteht, das durch Annähern einer Flamme entzündet wird, worauf die Flamme, da nicht genügend brennbarer Dampf vorhanden ist, wieder auslöscht.

Brennpunkt. Als Brennpunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher soviel Dampf gebildet wird, daß das Dampf-Luft-Gemisch nach dem Zünden von der Oberfläche der Flüssigkeit weiterbrennt.

Zündpunkt. Der Zündpunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die Mischung: brennbare Substanz und Luft (bzw. Sauerstoff) sich von selbst entzündet.

Bei allen derartigen Bestimmungen spielen die Versuchsbedingungen eine große Rolle, so daß die in Tab. 14 angegebenen Zahlen nur als orientierende zu betrachten sind[22]).

Tabelle 14

	Flammpunkt °C	Zündpunkt °C
Benzol	ca. —20 (fest)	je nach den Versuchsbedingungen 500—700°
Toluol	7	
Xylole (techn.)	25	

Der Brennpunkt der Benzole liegt um ca. 6—10° höher als der Flammpunkt.

Der Flammpunkt ist eine physikalische Größe, d. h. unabhängig von der Natur der betreffenden Substanz und durch den Dampfdruck bedingt. Zwei Substanzen gleichen Dampfdruckes haben theoretisch gleichen Flammpunkt. Der Zündpunkt dagegen hängt in erster Linie von der chemischen Konstitution ab; so haben Benzolkohlenwasserstoffe bedeutend höhere Zündpunkte als paraffinische Kohlenwasserstoffe gleicher Dampfspannung[23]).

Aufnahme von Wasser. Die Löslichkeit von Wasser in Benzolkohlenwasserstoffen ist gering, aber immerhin größer als in paraffinischen Kohlenwasserstoffen. In Benzol ist sie noch am größten:

bei	t°	0	5	10	15	20	25
%	ca.	0,03	0,035	0,04	0,05	0,055	0,07

[22]) Für die Untersuchung sind bestimmte Apparate vorgesehen und bestimmte Methoden ausgearbeitet worden: s. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette 1933, S. 55 ff.

[23]) Diese Eigenschaft bedingt z. B. das abweichende Verhalten beider Substanzgruppen im Dieselmotor.

bei Toluol geringer und bei den höher siedenden Homologen bei normaler Temperatur praktisch 0. Ebenso ist Benzol in Wasser nicht ganz unlöslich[24]).

Dielektrizitätskonstante. Beim Durchströmen durch Metallrohre nimmt das Benzol elektrische Ladung auf; Material der Rohre, Durchmesser, Durchflußgeschwindigkeit, Druck, Feuchtigkeit der Atmosphäre usw. spielen dabei eine große Rolle. Die auftretende Spannung ist weiter abhängig von der Dielektrizitätskonstante (für Benzol bei 20° —2,3) und der elektrischen Leitfähigkeit (für Benzol unter $1{,}10^{-18}$.

Brechungsindex. Der Brechungsindex n_D der Benzolkohlenwasserstoffe ist höher als derjenige der Paraffine und Naphthene von gleicher Kohlenstoffatom-Anzahl, von welcher Eigenschaft gelegentlich bei der Analyse Gebrauch gemacht wird.

Tabelle 15

(berechnet nach den Angaben in Landolt-Börnstein: Phys. chem. Tab. II pp.)

Benzol	C_6H_6	1,501
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	1,426
n-Hexan	C_6H_{14}	1,375
Toluol	C_7H_8	1,495
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	1,424
n-Heptan	C_7H_{16}	1,388
o-Xylol	C_8H_{10}	1,506
m-Xylol	C_8H_{10}	1,497
p-Xylol	C_8H_{10}	1,494
n-Octan	C_8H_{18}	1,395

Dampfdruck binärer Mischungen. In der Praxis hat es die Teer- und Benzolindustrie immer mit Substanzgemischen zu tun; ihre Hauptaufgabe besteht vielfach darin, diese Gemische durch fraktionierte Destillation in ihre Bestandteile zu zerlegen; hierbei ist die Kenntnis des Verhaltens von Gemischen bei Wärmezufuhr — Siedetemperatur, Dampfspannung, Zusammensetzung des Dampfes usw. — unerläßlich.

Das Problem der fraktionierten Destillation ist in der Teer- und Benzolindustrie verhältnismäßig einfach, da es sich dabei immer um Gemische vollständig ineinander löslicher Substanzen handelt, deren Dampfdruck sich gleichmäßig mit der Zusammensetzung ändert, so daß keine Maximum- und Minimumdampfdrucke vorkommen. Daraus ergibt sich, daß auch die Siedetemperatur derartiger Gemische eindeutig durch die Zusammensetzung bestimmt ist, sich kontinuierlich

[24]) s. Hoffert und Claxton: Motor Benzole, 1938, S. 523.

mit dieser ändert, und keine Maximum- oder Minimumsiedepunkte auftreten.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich deshalb auch auf derartige Gemische, und zwar, der Einfachheit halber auf binäre Gemische AB, bestehend aus einer niedrig siedenden Komponente A und einer höher siedenden Komponente B; alle auf A und B bezüglichen Größen bekommen die Indizes a bzw. b.

1. Dampfdruck. Die experimentelle Untersuchung des Dampfdruckes binärer Gemische der angegebenen Art zeigt:

a) daß der Dampfdruck P bei der Temperatur t nicht gleich ist der Summe der Einzeldampfdrucke P_a und P_b, sondern daß er kleiner ist;

b) daß der Dampfdruck P abhängig ist von der molekularen Zusammensetzung des Systems AB.

Unter der Voraussetzung, daß der aus der Lösung AB sich entwickelnde Dampf und der Dampf der einzelnen Komponenten den Gasgesetzen folgen und nur aus Monomolekülen bestehen, sind nach Avogadro die Partialdrucke p_a und p_b der beiden Komponenten im Dampf bei der Temperatur t proportional der Anzahl n_a und n_b der beiden Molekülarten in der Gewichtseinheit:

$$\frac{p_a}{p_b} = \frac{n_a}{n_b} \tag{1}$$

Nach Dolezalek[25]) ist bei binären Mischungen der hier behandelten Art der Partialdruck p jeder Komponente bei der Temperatur t gleich dem Dampfdruck P bei der Temperatur t mal einem Bruch, der als Molenbruch bezeichnet wird und der gleich ist der Anzahl der Moleküle von A (bzw. B), dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle AB in der Gewichtseinheit der Lösung.

Sind m_a, m_b die Molekulargewichte von A bzw. B,
a, b die Mengen von A und B in %,
x_a, x_b die Molenbrüche von A und B,

so ist:

$$x_a = \frac{\frac{a}{m_a}}{\frac{a}{m_a} + \frac{b}{m_b}} \tag{2}$$

$$x_b = \frac{\frac{b}{m_b}}{\frac{a}{m_a} + \frac{b}{m_b}}$$

[25]) Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 727, 1908.

$$p_a = x_a P_a \qquad (3)$$
$$p_b = x_b P_b$$

Besonders einfach werden diese Beziehungen für Substanzen mit gleichem Molekulargewicht, wie z. B. o-Kresol und m- (p-) Kresol; in diesem Falle wird

$$x_a = \frac{\overline{\quad m \quad}}{\frac{a}{m} + \frac{b}{m}}$$

$$\frac{\frac{b}{m}}{\frac{a}{m} + \frac{b}{m}} \quad \text{und} \quad \frac{x_a}{x_b} = \frac{a}{b}$$

Der Dampfdruck P bei der Temperatur t ist also gleich

$$P = p_a + p_b = x_a P_a + x_b P_b \qquad (4)$$

Zusammensetzung des Dampfes. Aus den Gleichungen 2 ergibt sich:

$$x_a \quad __ \quad a \quad . \quad m_b \qquad (5)$$

Aus den Gleichungen 1 und 3:

$$\frac{p_a}{p_b} = \cdot \quad n_b \qquad \frac{x_a P_a}{x_b P_b} \qquad (6)$$

Aus 5 und 6 weiter

$$n_b \qquad \frac{a}{b} \quad m_b \qquad P_a \qquad (7)$$

In der Gewichtseinheit enthält der Dampf n_a bzw. n_b Moleküle; das Dampfgewicht ist dann $n_a m_a + n_b m_b$. Der prozentuale Anteil a′ der Komponente A, und b′ der Komponente B im Dampf ist gegeben durch die Gleichungen:

$$, \quad \frac{n_a m_a \cdot 100}{n_a m_a + n_b m_b} \qquad (8)$$

$$b' = \frac{n_b m_b \cdot 100}{n_a m_a + n_b m_b}$$

$$\text{und} \quad \frac{a'}{b'} = \frac{n_a m_a}{n_b m_b} \qquad (9)$$

$$\text{resp.} \quad \frac{n_a}{n_b} = \frac{a' m_b}{b' m_a} \qquad (10)$$

Aus 7 und 10 folgt dann:

$$\frac{a' m_b}{b' m_a} \qquad \frac{a}{b} \cdot \frac{m_b}{m_a} \cdot \frac{P_a}{P_b} \quad \text{oder}$$

$$\frac{a'}{b'} = \frac{a}{b} \cdot \frac{P_a}{P_b} \text{[26]} \qquad (11)$$

Das heißt: die prozentuale Zusammensetzung des Dampfes kann aus der prozentualen Zusammensetzung der flüssigen Phase und den Einzeldrucken der Substanzen A und B bei der Temperatur t berechnet werden. Weiter ergibt sich aus der Gleichung 11, daß bei einer gegebenen Zusammensetzung der flüssigen Phase der aus dieser sich entwickelnde Dampf um so mehr Leichtsiedendes enthält, je größer das Verhältnis P_a ist.

Zur Veranschaulichung seien 2 Substanzpaare: Benzol-Toluol und Phenol-o-Kresol untersucht; die Dampfdrucke der einzelnen Komponenten können aus den Bestimmungen von Kahlbaum bzw. Regnault[27]) für die gleichen Temperaturen berechnet werden, woraus sich dann der Quotient $\frac{P_a}{P_b}$ ergibt.

Tabelle 16

t°	Benzol-Toluol			Phenol — o-Kresol		
	P_a mm	P_b mm	P_a/P_b	P_a mm	P_b mm	P_a/P_b
50	272	93	2,93	—	—	—
60	388	140	2,77	—	—	—
70	548	203	2,70	—	—	—
80	754	291	2,59	—	—	—
90	1016	405	2,50	—	—	—
100	1344	560	2,41	—	—	—
110	1748	752	2,32	65	49	1,33
120	—	—	—	99	75	1,32
130	—	—	—	145	112	1,30
140	—	—	—	208	159	1,30
150	—	—	—	291	224	1,30
160	—	—	—	400	310	1,30
170	—	—	—	548	420	1,30
180	—	—	—	725	567	1,28
190	—	—	—	975	757	1,28
200	—	—	—	—	—	—

Aus den Zahlen dieser Tabelle ergibt sich, daß $\frac{P_a}{P_b}$ von der Temperatur abhängig ist (bei dem System Benzol-Toluol ist $\frac{P_a}{P_b} = 3,42$

[26]) Zuerst aufgestellt von Brown: s. S. Young, Dist. Princ. and Proc. S. 80.

[27]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab. II, 1370—1379.

— 0,01 t⁰); bei Substanzen, deren Dampfdrucke bei einer und derselben Temperatur weiter auseinander liegen, ist die Temperaturabhängigkeit des Bruches $\frac{P_a}{P_b}$ größer. Weiter ergibt sich daraus, daß bei gleicher prozentualer Zusammensetzung der flüssigen Phase der Dampf um so mehr Leichtsiedendes enthält, je größer der Unterschied der Einzeldrucke P_a und P_b bei der Temperatur t ist; d. h. die Herstellung eines Reinphenols aus einem Gemisch von 50% Phenol und 50% o-Kresol erfordert mehr Fraktionierarbeit — höhere Kolonne, mehr Rücklauf — als die Herstellung eines Reinbenzols aus einem gleich zusammengesetzten Benzol-Toluol-Gemisch.

Auch der Einfluß der Unterdruck-Destillation läßt sich an Hand der Tabelle 16 abschätzen, indem der Wert des Bruches $\frac{P_a}{P_b}$ mit fallendem Druck (und fallender Temperatur) steigt. Bei dem System Benzol-Toluol begünstigt die Unterdruck-Destillation die Abtrennung des Benzols, während bei dem System Phenol-o-Kresol diese Wirkung nur gering ist.

In der Praxis wird die Destillation nicht bei konstanter Temperatur, sondern bei konstantem Druck vorgenommen. Sind die Siedetemperaturen der reinen Komponenten, wie in dem Beispiel Phenol-o-Kresol, bei gleichem Druck nur wenig voneinander verschieden, so kann man innerhalb dieses Intervalls $\frac{P_a}{P_b}$ als konstant betrachten. Bei Normaldruck verläuft die Siedekurve der Phenol-o-Kresol-Mischungen zwischen 180⁰ und 190⁰; $\frac{P_a}{P_b}$ ist dann gleich 1,28 = c, so daß die Gleichung 11 übergeht in

$$\frac{}{b'} \qquad c = \frac{a}{b} \cdot 1{,}28$$

S i e d e t e m p e r a t u r   b i n ä r e r   G e m i s c h e. Die fraktionierte Destillation wird immer bei konstantem Druck vorgenommen; in diesem Falle ändert sich mit fortschreitender Destillation mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase die Siedetemperatur. Die Siedetemperatur binärer Gemische kann auf folgendem, unter anderen von T h o r m a n n [28]) benutztem Wege graphisch bestimmt werden.

In einem rechtwinkligen Koordinatennetz werden als Abszissen die Werte für x_a (Mol.-Brüche Leichtsiedendes) und als Ordinaten die Drucke der Mischungen AB, berechnet nach den Gleichungen:

[28]) Destillieren und Rektifizieren, 1928, S. 13.

$$P = p_a + p_b.$$
$$P = x_a P_a + x_b P_b$$

für eine bestimmte Temperatur t aufgetragen. Punkt A entspricht der Dampfspannung der reinen Komponente A, Punkt B derjenigen der reinen Komponente B; die Dampfspannung aller Mischungen AB bei der Temperatur t liegt auf der Geraden AB.

Beweis. Ist die Zusammensetzung der Mischung x_a und x_b, so ist die Dampfspannung P bei der Temperatur t:

$$P = x_a P_a + x_b P_b$$

Da $$x_a + x_b = 1$$

so wird $$P = x_a P_a + (1 - x_a) P_b$$

Für eine andere Zusammensetzung x'_a und x'_b ist

$$P' = x'_a P_a + (1 - x'_a) P_b$$

Hieraus folgt: $$P - P' = P_a (x_a - x'_a) - P_b [(1 - x'_a) - (1 - x_a)]$$
$$P - P' = P_a (x_a - x'_a) - P_b (x_a - x'_a)$$
$$P - P' = (P_a - P_b)(x_a - x'_a)$$

Da P_a und P_b die Dampfspannungen der reinen Komponenten bei der Temperatur t sind, ist $P_a - P_b$ konstant und

$$P - P' = K (x_a - x'_a) \text{ (Gleichung einer geraden Linie)}$$

Ebenso liegen alle Partialdrucke p_b auf der Geraden CB, welche die Punkte C (für $x_b = 0$) und B (für $x_b = 1$) miteinander verbindet.

Alle Partialdrucke der Komponente B werden aus der Dampfspannung P_b bei der Temperatur t berechnet nach

$$p_b = x_b P_b$$
$$p'_b = x'_b P_b$$
$$p_b - p'_b = P_b (x_b - x'_b)$$

Die beiden Linien AB und CB stellen also dar: die Linie AB die Gesamtspannung aller Mischungen AB bei der Temperatur t, die Linie CB die Partialdrucke der Komponente B in den Mischungen AB; der Partialdruck der Komponente A ergibt sich dann als die Differenz der beiden Ordinaten für eine bestimmte Zusammensetzung. Die Linie AB ist für die Temperatur t der geometrische Ort für alle Mischungen AB, deren Dampfdruck zwischen den Dampfdrucken der reinen Komponenten liegen.

Diese Konstruktion kann auch für andere Temperaturen t_1, t_2, t_3 usw. durchgeführt werden; man erhält dann eine Reihe von geraden Linien A_1B_1, A_2B_2 und CB_1, CB_2 usw. Will man jetzt die Siedetemperaturen der Mischungen AB bei einem bestimmten Druck P feststellen, so braucht man nur durch den Punkt P der Ordinate eine Parallele zur x-Achse zu ziehen; diese Parallele schneidet die Gera-

den AB, A_1B_1, A_2B_2 . . . . . in den Punkten D, D_1, D_2 und ergibt so die Siedepunkte der Mischungen AB . . . . .; fällt man von diesen Schnittpunkten eine Senkrechte auf die x-Achse, so erhält man die Zusammensetzung der Gemische AB bei den Temperaturen t_1, t_2 . . . . . In Abb. 1 ist diese Konstruktion für das System Benzol-Toluol und für den Druck P = 760 mm durchgeführt; die Partialdrucke p_b sind gegeben durch die Ordinaten der Geraden CB; die Partialdrucke p_a als die Differenz 760 — p_b.

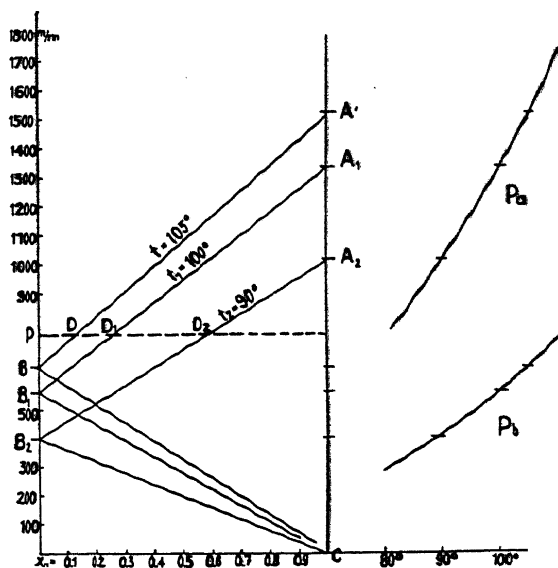



Abb. 1. Graphische Bestimmung der Siedetemperatur binärer Gemische

Aus derselben Abbildung kann man noch die Zusammensetzung des Dampfes in Molenbrüchen (X_a und X_b) entnehmen. 1 kg Dampf bei der absoluten Temperatur T nehme das Volum V ein; dann ist

$$p_a V = \frac{}{m_a} \cdot C\,T \qquad (12)$$

$$p_b V = \frac{b'}{m_b} \cdot C\,T, \text{ worin}$$

a' und a die prozentualen Anteile im Dampf bedeuten und C eine Konstante ist. Für die Molenbrüche X_a und X_b haben wir die Beziehungen

$$X_a = \frac{\frac{a'}{m_a}}{\frac{a'}{m_a} + \frac{b'}{m_b}} \tag{13}$$

$$X_b = \frac{\frac{b'}{m_b}}{\frac{a'}{m_a} + \frac{b'}{m_b}}$$

Aus Gleichung 12 folgt:

$$\frac{a'}{m_a} = \frac{p_a V}{C T}$$

$$\frac{b'}{m_b} = \frac{p_b V}{C T}$$

Werden diese Werte in 13 eingesetzt, so folgt:

$$X_a = \frac{\frac{p_a V}{C T}}{\frac{p_a V}{C T} + \frac{p_b V}{C T}} = \frac{p_a}{p_a + p_b}$$

$$X_b = \frac{\frac{p_b V}{C T}}{\frac{p_a V}{C T} + \frac{p_b V}{C T}} = \frac{p_b}{p_a + p_b}$$

Da $p_a + p_b = P$ ist, so folgt schließlich:

$$X_a = \frac{p_a}{P} \tag{14}$$

$$X_b = \frac{p_b}{P}$$

Das heißt, wird die Zusammensetzung des Dampfes in Molenbrüchen ausgedrückt, so sind diese gleich dem Verhältnis des Partialdruckes jeder der beiden Komponenten zu dem Gesamtdruck.

Temperaturschaubild. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatennetz die Siedetemperatur als Abszisse, den Anteil an Leichtsiedendem der Flüssigkeit und im Dampf als Ordinaten auf, so erhält man zwei Kurven, von denen die eine als Siedekurve, die andere als Kondensationskurve bezeichnet wird. Ein derartiges Temperaturschaubild für das System Benzol-Toluol und das System Phenol-o-Kresol gibt Abb. 2, welche auf Grund der in Tab. 17 bzw. 18 zusammengestellten Zahlen gezeichnet wurde.

Für die Bestimmung des Leichtsiedenden im Dampf (a′) aus dem Leichtsiedenden in der Flüssigkeit (a) geht man folgendermaßen vor:

Nach Gleichung 11, S. 30, ist

$$\frac{a'}{b'} = \frac{P_a}{P_b} \cdot \frac{a}{b}$$

Aus den Dampfdruckkurven von Benzol und Toluol ergibt sich: $\frac{P_a}{P_b} = 3{,}42 - 0{,}01\, t$, welcher Wert gleich q gesetzt werden soll. Setzen wir noch $\frac{a}{b} = f$ und $a' + b' = 100$, $b' = 100 - a'$, so wird

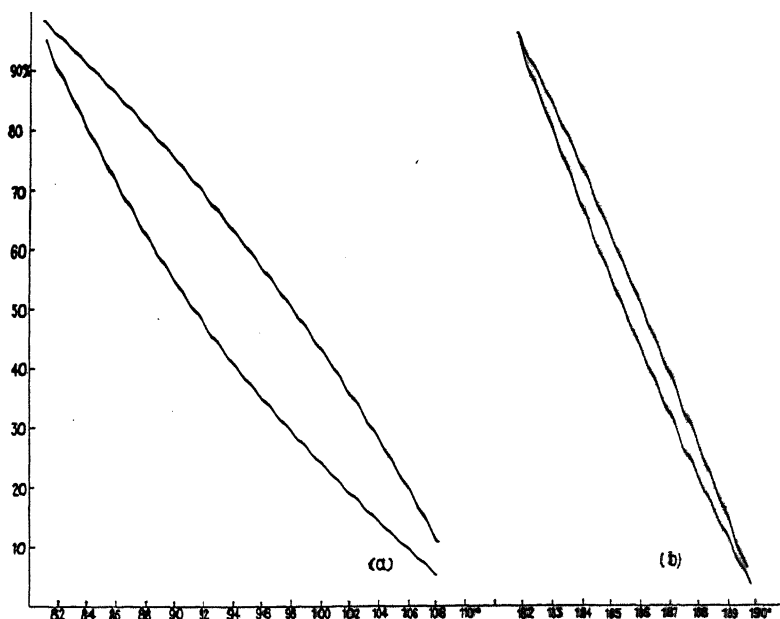



Abb. 2. Temperatur-Schaubild der Systeme:
Benzol-Toluol (a) / Phenol-o-Kresol (b)

$\frac{a'}{100 - a'} = q\, f$, oder nach Auflösung: $a' = \frac{100\, q\, f}{1 + q\, f}$, welcher Ausdruck sich bequem mittels Rechenschieber auswerten läßt.

Ist die Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten der beiden Komponenten klein, wie z. B. bei dem System Phenol-o-Kresol, so kann $\frac{P_a}{P_b}$ als konstant betrachtet werden. Für die Berechnung ist dann die Kenntnis der Siedetemperatur unnötig (s. Tab. 18) (wohl aber für die Aufstellung der Kurven).

Aus den beiden Kurven in Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Trennung von Benzol und Toluol viel leichter durchzuführen ist, als die-

Tabelle 17

System Benzol-Toluol

a %	$\frac{a}{b} = f$	t°	q	q f	a' %
5	0,053	108	2,34	0,124	11,0
10	0,111	105,8	2,36	0,262	20,7
15	0,177	103,5	2,38	0,422	29,6
20	0,250	101,5	2,40	0,600	37,4
25	0,334	99,6	2,42	0,808	44,8
30	0,43	97,6	2,44	1,05	51,3
35	0,54	96,0	2,46	1,33	57,1
40	0,667	94	2,48	1,65	62,3
45	0,818	92,6	2,50	2,04	67,1
50	1,00	91	2,51	2,51	71,5
55	1,22	90	2,52	3,07	75,5
60	1,50	88,5	2,53	3,8	79,2
65	1,86	87	2,55	4,74	82,8
70	2,33	86	2,56	5,97	85,7
75	3,00	85	2,57	7,7	88,5
80	4,00	84	2,58	10,3	91,0
85	5,67	83	2,59	14,7	93,6
90	9,00	82	2,60	23,4	96,0
95	19,0	81	2,61	49,8	98,0

Tabelle 18

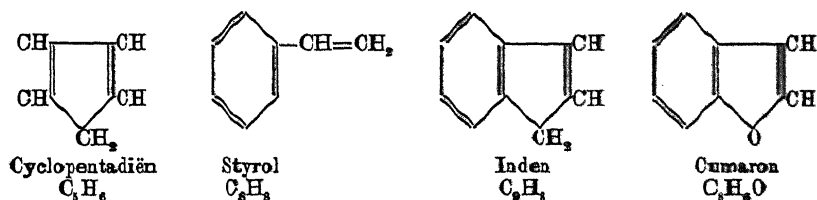
System Phenol-o-Kresol; - = c = 1,28

a %	$\frac{a}{b} = f$	c f	a' %	t° (ber.)
5	0,053	0,068	6,4	189,6
10	0,111	0,142	12,4	189,1
15	0,177	0,227	18,5	188,6
20	0,250	0,32	24,2	188,1
25	0,334	0,428	30,0	187,7
30	0,43	0,552	35,4	187,2
35	0,54	0,692	40,8	186,8
40	0,667	0,855	46,0	186,3
45	0,818	1,05	51,2	185,9
50	1,00	1,28	56,2	185,4
55	1,22	1,56	61,0	185,0
60	1,50	1,92	65,8	184,6
65	1,86	2,38	70,5	184,2
70	2,33	2,98	74,8	183,8
75	3,00	3,84	79,5	183,4
80	4,00	5,12	83,5	183,0
85	5,67	7,25	87,9	182,5
90	9,00	11,5	92,0	182,1
95	19,0	24,3	96,0	181,8

jenige von Phenol und o-Kresol; derartige Kurven dienen als Unterlagen für die Berechnung von Fraktionierkolonnen für die Destillation im großen[29]).

2. Die ungesättigten Begleiter der Benzolkohlenwasserstoffe

Ca. 6—10% der Menge des Kokereibenzols bestehen aus ungesättigten Verbindungen; neben geringen Mengen aliphatischer Olefine handelt es sich in der Hauptsache um folgende Substanzen: Cyklopentadiën und Styrol; Inden und dessen Methylderivate, sowie das sauerstoffhaltige Cumaron finden ebenfalls hier ihren Platz, obschon sie eigentlich schon nicht mehr zu den einfachen Benzolen gehören, da sie aus einem mit einem 5er-Ring kombinierten Benzolring bestehen.

Cyclopentadiën C_5H_6 — Styrol C_8H_8 — Inden C_9H_8 — Cumaron C_8H_6O

Die physikalischen Eigenschaften dieser ungesättigten Substanzen spielen in der Verarbeitung des Rohbenzols keine besondere Rolle und können deshalb kurz zusammengestellt werden (Tab. 19); wichtiger sind ihre chemischen Eigenschaften, die durch die Tatsache des als „ungesättigt" bezeichneten Zustandes gegeben erscheinen.

In erster Linie kommt hier die leichte Polymerisierbarkeit unter dem Einfluß von Licht, Wärme, Druck, ultravioletten Strahlen und chemischen Agentien, wie Zinkchlorid, Aluminiumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure in Frage. Schon beim Stehen polymerisieren sich diese ungesättigten Substanzen zu Polymolekülen — Cyclopentadiën gibt Dicyclopentadiën, Tricyclopentadiën bis Polycyklopentadiën, aus Styrol entsteht Polystyrol und aus Inden

[29]) s. Hausbrand, Rektifizier- und Destillierapparate. Verlag Springer, Berlin 1921. — Thormann, Destillieren und Rektifizieren. Verlag Spamer, Leipzig 1928. — Mariller, Distillation et rectification des liquides industriels. Verlag Dunod, Paris 1925. — Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation. Verlag Springer, Berlin 1932.

Tabelle 19

	Mol.-Gew.	% C	% H	% O	Kp_{760} korr.	Kp	d_4^{20}
Cyklopentadiën	66,1	90,85	9,15		41 °[1]		0,804
Styrol	104,1	92,30	7,70		144 °[2]		0,910
Inden	116 2	93,02	6,98		182 °[3]		0,995
α-Methylinden	130,2	92,23	7,77			206	
β-Methylinden	130,2	92,23	7,77			—	
Cumaron	118,1	81,35	5,10	13,55		170[4]	1,090
o-Methylcumaron	132,1	81,8	6,1	12,1		190—191[5]	
m-Methylcumaron	132,1	81,8	6,1	12,1		195—196[5]	
p-Methylcumaron	132,1	81,8	6,1	12,1		197—199[5]	

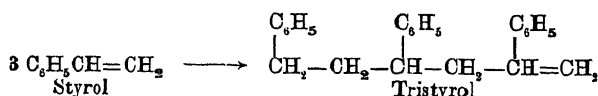
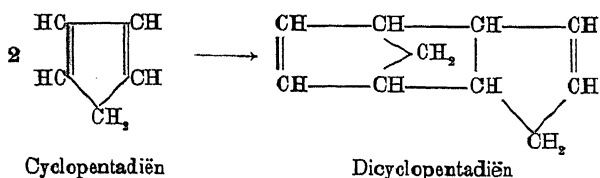
[1]) Kraemer-Spilker, Ber. 29. 552 (1896). — [2]) Nach Rechenberg, loc. cit. — [3]) Spilker u. Dombrowski, Ber. 42. 572 (1909). — [4]) Kraemer-Spilker, Ber. 23. 78 (1890). — [5]) Stoermer, Ber. 30. 1700 (1897).

und Cumaron die als Inden- und Cumaronharze bezeichneten hochpolymeren Stoffe:

$$2\ \begin{matrix} HC=CH \\ HC=CH \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH-CH-CH-CH \\ \| \quad >CH_2 \quad | \quad \| \\ CH-CH-CH \quad CH \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix}$$

Cyclopentadiën — Dicyclopentadiën

$$3\ C_6H_5CH=CH_2 \longrightarrow \underset{C_6H_5}{CH_2}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{C}H=CH_2$$

Styrol — Tristyrol

Am Ende der entsprechenden Reihen stehen dann Produkte der Zusammensetzung $(C_5H_6)_x$, $(C_8H_8)_x$, $(C_9H_8)_x$, $(C_8H_6O)_x$, die teilweise heute eine gewisse Rolle als sog. „Kunstharze" oder „synthetische Harze" spielen. (Am wichtigsten davon ist das farblose lösliche Kunstharz Polystyrol, das als „Trolitul" von der I.G. Farbenindustrie in den Handel gebracht wird. Das dazu nötige Styrol wird allerdings der Hauptsache nach synthetisch aus Benzol erzeugt.)

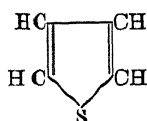
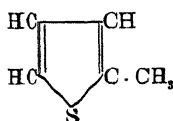
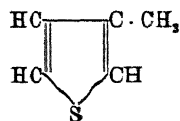
Sind derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Benzol gelöst, so verläuft diese Polymerisation langsam, z. B. beim Lagern, was zur Folge hat, daß die Benzole sich verfärben, gelb werden; da die sich bildenden Polymerisate zum Teil in Benzol unlöslich sind, kann es bis zur Ausscheidung von harzartigen Flocken kommen. Auch reagieren sie teilweise mit den im Benzol vorkommenden, schwefelhaltigen Stoffen der Thiophengruppe unter Bildung von Additionsprodukten. Dieser Vorgang, der als „Gum"bildung in der Technik bezeichnet

wird, ist der Grund, warum die Rohbenzole bei der Verarbeitung auf Handelsprodukte einem besonderen Raffinationsprozeß unterzogen werden müssen, der darin besteht, die beim Lagern langsam vor sich gehende Polymerisation rasch ablaufen zu lassen; in einer sich daran anschließenden Schlußdestillation werden dann die reinen Benzole, frei von den gebildeten Polymerisaten, erhalten.

In der Praxis dient als polymerisierendes Agens in den meisten Fällen immer noch konz. Schwefelsäure, mit welcher die Polymerisation rasch bis zu Hochpolymeren geführt werden kann. Von besonderer Wichtigkeit ist diese Polymerisation bei den inden- und cumaronhaltigen Fraktionen, da hierbei unter entsprechenden Versuchsbedingungen feste und in der Technik verwertbare „Harze" gewonnen werden[30].

Eine weitere Eigenschaft, die in dem ungesättigten Charakter der Verbindungen beruht, ist die leichte Anlagerung von Halogenen; von der Anlagerung von Brom wird bei der Untersuchung von Benzolen Gebrauch gemacht (Bromzahl).

3. Schwefelverbindungen

Der für den Hochofenbetrieb benötigte Koks soll möglichst schwefelarm sein; aus diesem Grunde wird für die Verkokung eine schwefelarme Kohle verwendet. Ein Teil des in der Kohle enthaltenen Schwefels findet sich im Koks, ein anderer Teil in Form von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Rohgas. Als typische organische Schwefelverbindungen im Kokereiteer und im Rohbenzol treten neben Schwefelkohlenstoff das Thiophen und seine Homologen: Monomethylthiophen (Thiotolen) und die Dimethylthiophene (Thioxene) auf.

	Thiophen	α-Thiotolen	β-Thiotolen
Struktur	HC=CH, HC=CH, S	HC=CH, HC=C · CH_3, S	HC=C · CH_3, HC=CH, S
Formel	C_4H_4S	C_5H_6S	C_5H_6S
Mol.-Gew. . .	84,1	98,2	98,2
% C	57,10	61,16	61,16
% H	4,79	6,17	6,17
% S	38,11	32,67	32,67
Kp	84°	112–113°	114°
d_4^{20}	1,065	1,021	1,021

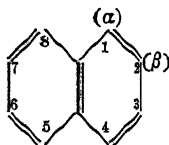
[30]) s. S. 171: Wendriner, DRP. 270993, Kl. 12 r, Gr. 1; 281432, Kl. 12 r, Gr. 1.

In ihren chemischen Eigenschaften zeigen die Thiophene weitgehende Ähnlichkeit mit den Benzolkohlenwasserstoffen. Von Wichtigkeit ist ihre Fähigkeit, mit Quecksilbersalzen Additionsverbindungen zu geben, worauf eine Methode der quantitativen Bestimmung in Benzolprodukten beruht. Auch auf die Darstellung von Acetyl-thiophen (Aceto-thiënon) läßt sich eine solche gründen[31].

Von ihren physikalischen Eigenschaften spielt der Dampfdruck insofern eine Rolle, als die Siedepunkte der einzelnen Individuen bei 760 mm sich von denen der entsprechenden Benzole nur um einige Grade unterscheiden, was die Herstellung thiophenfreier Produkte durch fraktionierte Destillation unmöglich macht.

4. Die Gruppe des Naphthalins

Zu dieser Gruppe gehören alle diejenigen Kohlenwasserstoffe, deren Konstitutionsformel ein System von zwei kondensierten Benzolringen zugrunde gelegt wird

(α) 1, 2 (β), 3, 4, 5, 6, 7, 8

und deren hauptsächlichste Vertreter im Kokereiteer das Naphthalin selbst, dann die Monomethylnaphthaline und die Dimethylnaphthaline sind.

In chemischer Hinsicht gleichen sie dem Benzol: sie sind leicht nitrierbar und sulfurierbar, und bilden gut krystallisierbare Pikrate, die zu ihrer Indentifizierung und auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden können.

Die physikalischen Eigenschaften der Hauptvertreter, soweit sie in der Teerindustrie von Wichtigkeit sind, sind in Tab. 20 zusammengestellt.

Das Naphthalin sublimiert schon bei gewöhnlicher, rascher natürlich bei höherer Temperatur, welche Eigenschaft in der Praxis für die Herstellung von Schuppennaphthalin benutzt wird.

Sublimation und Destillation sind ähnliche, doch nicht identische Vorgänge. Substanzen, die sich im flüssigen Zustand unterkühlen lassen, zeigen in diesem Zustand höheren Dampfdruck als Krystalle derselben Substanz bei der gleichen Temperatur. Der Sublimationsdruck ist also niedriger als der

[31]) G. Stadnikoff und J. Goldfarb, Ber. 61, 2341 (1928).

Tabelle 20

	Naphthalin	α-Methyl-naphthalin	β-Methyl-naphthalin
Formel	$C_{10}H_8$	$C_{11}H_{10}$	$C_{11}H_{10}$
Mol.-Gew.	128,2	142,1	142,2
% C	93,71	92,90	92,90
% H	6,29	7,10	7,10
Kp	—	241° [1])	241° [1])
Kp_{760} korr.	218,0° [1])	—	—
Kp 100 mm	143,8°	162,2	cf. α-Methylnaphthalin ber. nach S. 19
Kp 200 mm	161,8°	181,0	
Kp 300 mm	180,4°	200,5	
Kp 400 mm	191,2°	211,7	
Kp 500 mm	200,4°	221	
Kp 600 mm	207,7°	229	
Kp 700 mm	214,5°	236	
Schmelzpunkt	80,1° [1])	unter −35° [1])	32,5° [1])
d_4^{20}	0,980 (fl.)	—	—
d_4^{15}	1,150 (fest)	1,011 (fl.)	—
Verbrennungswert (fest)	9620 cal	—	—
Spezifische Wärme			
bei t° (flüssig)	0,32 + 0,001 t	—	—
bei t° (fest)	0,27 + 0,001 t	—	—
Latente Verdampfungswärme	75,4 cal [1])	—	—
Schmelzwärme	35,3 cal [1])	—	—

[1]) Landolt-Börnstein, Tab. I, II pp.

Dampfdruck, d. h. die beiden Kurven, welche diese Drucke darstellen, schneiden sich, und zwar in einem Punkte, der als Tripelpunkt bezeichnet wird, da durch ihn auch die Schmelzpunktskurve geht — die Kurve oder Linie, welche die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck wiedergibt.

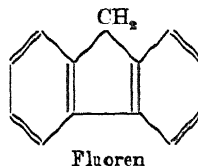
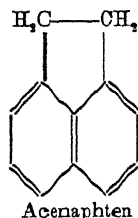
5. Die Gruppe des Acenaphtens und der Fluorens

Acenaphten und Fluoren sind kondensierte Ringsysteme:

H_2C—CH_2

Acenaphten

CH_2

Fluoren

die im Kokereiteer nur in geringen Mengen vorkommen und im allgemeinen nicht isoliert werden. Sollen sie aus den entsprechenden Teerfraktionen gewonnen werden, so benützt man die Tatsache, daß sie sehr gut krystallisieren und beim Abkühlen sich ausscheiden.

Beide krystallisieren sehr schön aus wäßrigem Alkohol; mit Pikrinsäure geben sie charakteristische Pikrate.

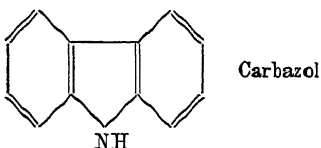
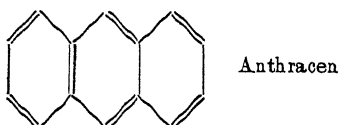
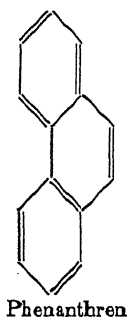
Fluoren gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Fluorenkalium, das, mit Wasser zersetzt, wieder Fluoren ergibt.

Die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften gibt die Tab. 21.

Tabelle 21

	Acenaphten	Fluoren
Formel	$C_{12}H_{10}$	$C_{13}H_{10}$
Mol.-Gew.	154,2	166,2
% C	93,46	93,93
H	6,54	6,07
p_{760}	278 °	293 °
Schmelzpunkt	95 °	116 °
Verbrennungswärme	9679	9544 (L.B.)

6. Die Gruppe des Phenanthrens, des Anthracens und des Carbazols

Während Phenanthren und Anthracen reine Kohlenwasserstoffe sind, enthält das Carbazol auch noch Stickstoff:

In chemischer Hinsicht handelt es sich um typisch aromatische Verbindungen — leichte Nitrierbarkeit, Sulfurierbarkeit, Pikratbildung usw. —; am wertvollsten für die chemische Industrie sind das Anthracen, als Ausgangsprodukt für die Alizarinfarbstoffe, und das Carbazol. Ähnlich dem Fluoren bildet das letztere beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein festes Kalisalz, aus dem das Carbazol durch Zersetzen mit Wasser regeneriert werden kann.

Physikalische Eigenschaften s. Tab. 22.

Tabelle 22

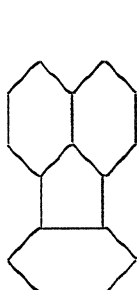
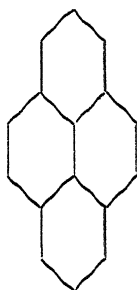
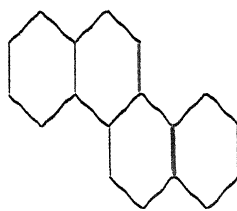
	Phenanthren	Anthracen	Carbazol
Formel	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$	$C_{12}H_{9}N$
Mol.-Gew.	178,2	178,2	167,2
% C	94,35	94,35	86,21
% H	5,65	5,65	5,42
% N	—	—	8,37
Kp	340°	342°	353°
Schmelzpunkt	98,8°	216,5°	244,5° [1]

[1]) Bull. Soc. chim. de France (4). 29. 644 (1921).

Alle drei sublimieren leicht.

Bei der Destillation des Teeres werden sie in dem „Anthracenöl" erhalten, aus dem sie beim Abkühlen als „Rohanthracen" ausfallen.

7. Höher kondensierte Benzolringe

Bei der Destillation des Kokereiteeres werden ca. 50—55% als Destillationsrückstand, „Pech", erhalten; dieses besteht zum größten Teil aus sehr hoch siedenden Kohlenwasserstoffen, von denen nur einzelne bis jetzt als wohldefinierte Individuen gekennzeichnet wurden. Alle diese, wie Fluoranthen, Pyren, Chrysen, sieden bei Normaldruck über 350°, die beiden ersteren haben neuerdings für die Farbenindustrie ein gewisses Interesse gewonnen, seit sie, wie jetzt auch Phenanthren, durch Fraktionierung im Hochvakuum in sehr reinem Zustand hergestellt werden können.

Fluoranthen $C_{16}H_{10}$ Pyren $C_{16}H_{10}$ Chrysen $C_{18}H_{12}$

Bei der Darstellung reinster Laboratoriumspräparate aus den hochsiedenden Teer- und Pechanteilen hat die chromatographische Analyse — Adsorption aus organischen Lösungen an Alu-

miniumoxyd — ausgezeichnete Erfolge[32]) gezeitigt und z.B. ergeben, daß reinstes Pyren vollkommen farblos ist.

Im Laboratorium der Rütgerswerke A.-G. und der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, ist wie früher so bis in die neueste Zeit, bezüglich der Reingewinnung von Teerbestandteilen bahnbrechende Arbeit geleistet worden. Wenn sich das vorliegende Buch auch nur mit den Großhandelsprodukten befaßt, so sei doch im folgenden das Verzeichnis der reinen Laboratoriumspräparate (Steinkohlenteer-Feinprodukte) angeführt, die man heute von dort beziehen kann:

1. Kohlenwasserstoffe:

Mesitylen
Pseudocumol
Hemellitol
Inden
Durol (1. 2. 4. 5. Tetramethylbenzol)
2. 6. Dimethylnaphthalin
2. 3. Dimethylnaphthalin
1. 6. Dimethylnaphthalin
Acenaphten
Phenanthren
Fluoren
Anthracen
Fluoranthen
Pyren
2. 3. Benzofluoren
2. 3. Benzanthracen (lin. Naphtacen)
9. 10. Dihydronaphtacen
Chrysen
1. 2. Benzanthracen (ang. Naphtacen)
9. 10. Benzphenanthren (Triphenylen)
α-β- bis Diphenylenäthan (Difluorenyl)
Decacyclen
α-Truxen
β-Truxen
α-Methylnaphthalin
β-Methylnaphthalin
Diphenyl
β-β-Dinaphthyl
9. 10. Dihydroanthracen
β-Methylanthracen

2. Sauerstoffverbindungen:

1. 2. 4. Xylenol
1. 3. 5. Xylenol
1. 4. 2. Xylenol
Diphenylenoxyd
2. 3. Benzodiphenylenoxyd
Amylphenol

3. Stickstoffverbindungen:

Pyridin
α-Picolin
β-γ-Picolin (Gemisch)
2. 4. 6. Collidin (Trimethylpyridin)
Chinolin
2. 6. Lutidin (Dimethylpyridin)
Isochinolin
Acridin
Phenanthridin
Carbazol
Phenanthridon

4. Schwefelverbindungen:

Dinaphtylenthiophen

[32]) A. Winterstein und K. Schön, C. 1935, I, 2173. Z. physiol. Chem. 230, 146 (1934).

B. Phenole

Ersetzt man in den Kohlenwasserstoffen der verschiedenen aromatischen Reihen ein Kernwasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe (OH), so erhält man die aromatischen Alkohole oder Phenole. Im engeren Sinne bezeichnet man als Phenole die Hydroxylderivate der Benzole, als Naphthole diejenigen des Naphthalins, als Phenanthrole und Anthrole diejenigen des Phenanthrens bzw. des Anthracens. Von allgemeiner technischer Bedeutung sind die Phenole der Benzolgruppe; Naphthole finden in der Farbstoffindustrie Verwendung.

1. Phenole der Benzolgruppe

Da es sich bei den Toluol- und den Xylolderivaten um Substitutionsprodukte mit zwei Substituenten handelt, sind hier mehrere Isomere möglich:

—OH

Benzol Phenol

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

OH OH OH

Toluol o-Kresol m-Kresol p-Kresol

Xylole

CH_3 CH_3 CH_3

1 CH_3

6 2

5 3 CH_3

4 CH_3

o-Xylol m-Xylol p-Xylol

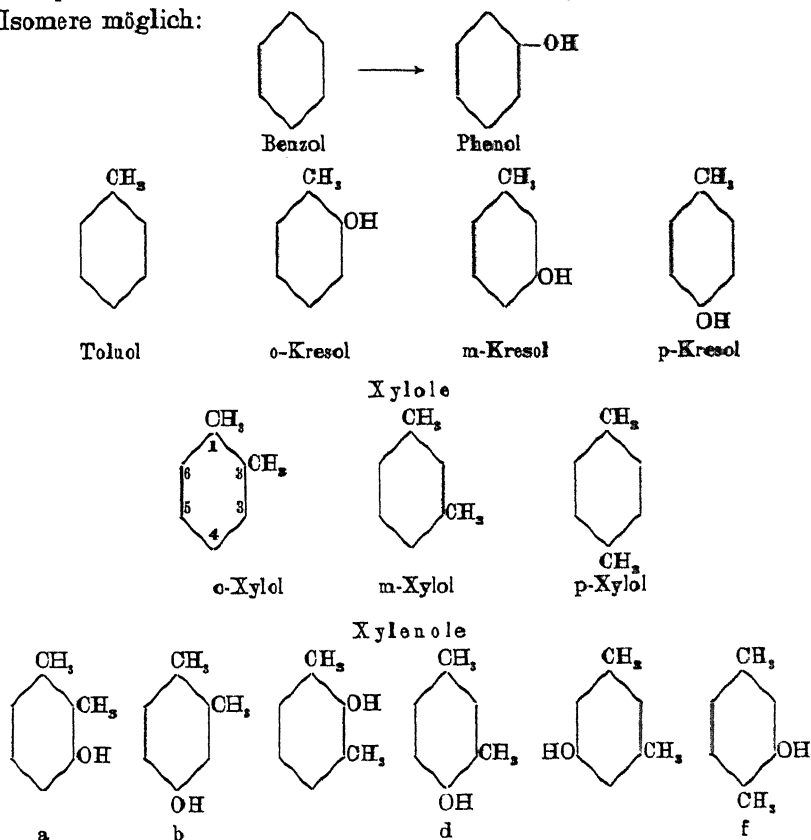
Xylenole

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

CH_3 CH_3 OH

OH CH_3 CH_3 HO CH_3 OH

OH OH CH_3

a b d f

a = 1,2 Dimethyl-3-hydroxybenzol	......	Kp 218°
b = 1,2 „	-4-	
c = 1,3	-2-	211°
d = 1,3	-4-	211°
e = 1,3	-5-	220°
f = 1,4	-3-	212°

Neben den Eigenschaften der Benzole — leichte Nitrierbarkeit und Sulfurierbarkeit — zeigen die Phenole und ihre Homologen die durch die Hydroxylgruppe bedingten Eigenschaften: als wichtigste chemische Eigenschaft ist ihre Fähigkeit zu betrachten, mit Alkalien wasserlösliche Salze zu bilden, sog. Phenolate, worauf ihre Gewinnung aus den entsprechenden Teerölfraktionen beruht. Die Anwesenheit der OH-Gruppe erleichtert auch in hohem Maße die Substituierbarkeit der Phenole. Bei der weiteren Aufarbeitung der Teerphenole, die durch Destillation erfolgt, wird nur das Phenol als Individuum — Reinphenol oder Reinkarbolsäure — gewonnen, während die Kresole und Xylenole im allgemeinen nur als Mischungen erhalten werden, die eventuell an einem bestimmten Individuum — z. B. m-Kresol — angereichert sein können. Lediglich das o-Kresol kann noch durch fraktionierte Destillation aus dem Gemische der drei Isomeren abgetrennt werden, da der Unterschied in den Siedepunkten von o-Kresol und m-(p-)Kresol ca. 10° beträgt. Eine an m-Kresol reiche Fraktion wird neben dem Phenol für die Herstellung der wichtigen Kunstharze von Resit(Bakelit-)typus verwendet.

Tabelle 23

Physikalische Eigenschaften des Phenols und der Kresole

	Phenol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
Formel	C_6H_6O	C_7H_8O	C_7H_8O	C_7H_8O
Molekulargewicht	94,1	108,1	108,1	108,1
% C	76,58	77,75	77,75	77,75
% H	6,42	7,46	7,46	7,46
% O	17,00	14,79	14,79	14,79
Schmelzpunkt	41°	30,5°	10°	34,2°
Kp_{760} korr.	182,2°	190,1°	200,5°	201,1°
Kp 100 mm	120,7	127,5	136,6	137,0
„ 200 „	139,0	146,1	155,6	156,1
„ 300 „	150,8	158,1	167,9	168,4
„ 400 „	160,0	167,5	177,4	177,9
„ 500 „	167,9	175,5	185,6	186,2
„ 600 „	173,7	181,4	191,6	192,2
„ 700 „	181,8	189,6	200,1	200,6
Spez. Gewicht d_4^{20}	1,058 fl.	1,027	1,015	1,015
Verbrennungswärme cal/g	7800 (fl.)			
Schmelzwärme cal/g	29			
Latente Verdampfungswärme cal/g	110	99	100,5	100

Schmelzpunkt. Die angegebenen Zahlen sind entnommen aus P. E. Spielmann: The Constituents of Coal Tar. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist der hygroskopische Charakter der Phenole zu berücksichtigen; die von verschiedenen Seiten angegebenen Zahlen weichen etwas voneinander ab. Besonders für das m-Kresol werden in der Literatur stark divergierende Werte angeführt, was damit zusammenhängt, daß gerade das m-Kresol schwer rein herzustellen ist. Seine Trennung von p-Kresol erfolgt über die Sulfosäuren, deren Rückspaltung mit überhitztem Wasserdampf verschieden leicht erfolgt.

Siedepunkt und Dampfdruck. Für den Siedepunkt bei 760 mm wurden die Werte von Kahlbaum übernommen; eigene Bestimmungen haben folgende Werte ergeben:

Kp_{760} korr. Phenol . . . . 181,8°
„ „ o-Kresol . . . . 191,7°
„ „ m-Kresol . . . . 202,7°
„ „ p-Kresol . . . . 202,3°

Für die Bestimmung der Dampfdrucke von o-, m- und p-Kresol zwischen 100 und 700 mm wurde die Dampfdruckkurve des Phenols zugrunde gelegt.

Latente Verdampfungswärme. Die latente Verdampfungswärme von m-Kresol ist von Louguinine bestimmt worden; die für die übrigen Phenole angegebenen Werte sind mit Hilfe der Trouton'schen Regel berechnet, wobei die Konstante c mit dem aus dem Wert für m-Kresol berechneten Wert von 23 eingesetzt wurde.

Spezifische Wärme. Für Berechnungen der Praxis kann die spezifische Wärme des Phenols und der Kresole im flüssigen Zustand durch die Beziehung $s = 0{,}45 + 0{,}001\,t$, die mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 durch $s_m = 0{,}45 + 0{,}001 \left(\frac{t_1 + t_2}{2}\right)$ mit genügender Genauigkeit wiedergegeben werden.

Löslichkeit in Wasser. Phenol ist in Wasser nur oberhalb einer bestimmten Temperatur, der kritischen Lösungstemperatur, unbeschränkt löslich; die Untersuchungen des Systems Phenol-Wasser ist von Rothmund[34]) durchgeführt worden, dessen Arbeit die nachstehenden Zahlen entnommen sind.

Tabelle 24

t	% Phenol	t	% Phenol
17,8	8,26	65,50	46,79
32,9	9,20	61,35	55,11
34,75	10,43	49,90	62,96
55,40	13,93	32,70	68,91
62,0	18,76	12,5	74,05
68,67	33,95		
68,95	35,52		

[33]) s. Landolt-Börnstein, Tab. II.
[34]) Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 489 (1898).

Die kritische Lösungstemperatur des Phenols in Wasser liegt bei 69,9°, die kritische Konzentration bei 35,9% Phenol; oberhalb dieser Temperatur sind beide Substanzen unbeschränkt ineinander löslich.

Die Löslichkeit der Kresole und der Xylenole in Wasser ist bedeutend niedriger als diejenige des Phenols; bei 20° liegt sie für o-Kresol unter 3%, für m- und p-Kresol um 2%; bei den Xylenolen ist sie noch geringer.

Verteilung zwischen 2 Lösungsmittel. Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Phenol (Kresol, Xylenol usw.) mit einem zweiten Lösungsmittel B, so verteilt sich das Phenol zwischen beide Lösungsmittel. Bezeichnet man die Konzentration in dem Lösungsmittel A (im vorliegenden Falle Wasser) nach dem Schütteln mit c, diejenige in dem Lösungsmittel B mit c', so besteht bei der Temperatur t die Beziehung $\frac{c}{c'} = K$[35]) (K = Nernstscher Verteilungskoeffizient). Für t = 20°, eine ursprüngliche Konzentration C der Phenole in Wasser und ein Verhältnis der beiden Lösungsmittel $x = \frac{B}{A}$ von 0,25 bis 4,0 hat eine diesbezügliche Untersuchung[36]) für K folgende Werte ergeben:

Tabelle 25

	Zweites Lösungsmittel	
Phenol	Benzol	0,45
	Toluol	0,58
	Xylol (techn.)	0,68
o-Kresol	Benzol	0,14
	Toluol	0,16
	Reinxylol . .	0,16
m-Kresol	Benzol	0,15
	Toluol	0,16
	Reinxylol . .	0,17
p-Kresol	Benzol	0,13
	Toluol	0,13
	Reinxylol . .	0,13

Der Verteilungskoeffizient ändert sich mit der Temperatur; für das Phenol kann der Wert K in Abhängigkeit der Temperatur (—40°) durch die Beziehung K = 0,50—0,0025 t für das System Wasser-Benzol dargestellt werden, für das System Wasser-Toluol (— 60°) durch K = 0,64—0,003 t, für das System Wasser-Xylol (— 80°) durch K = 0,74—0,003 t. Für die Kresole werden für die genannten Lösungsmittel und Temperaturen die Werte für K durch die Beziehung K = a—0,00025 t genügend genau wiedergegeben; hierin ist a für

[35]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 110 (1891).

[36]) Chemický Obzor 10, 90 (1935).

o-Kresol = 0,16
m-Kresol = 0,17
p-Kresol = 0,13

Die Ausschüttelung von Phenol und Kresolen ist eine in der analytischen Praxis oft vorkommende Aufgabe[37]). Bezeichnet A ein bestimmtes Volum einer wäßrigen Lösung von Phenol mit der ursprünglichen Konzentration C, B das zum Ausschütteln benutzte Volum des zweiten Lösungsmittels, z. B. Benzol, so bestehen nach dem Ausschütteln folgende Beziehungen:

$$= K$$

$$A\,c + B\,c' = A\,C \text{ [38])}$$

woraus die Konzentration c des Phenols im Wasser nach dem Ausschütteln berechnet werden kann:

$$c = \frac{C}{1 + \frac{B}{A \cdot K}}$$

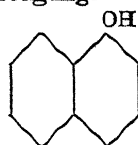
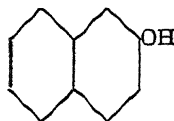
Wird die Ausschüttelung n mal mit demselben Volum B wiederholt, so ist die schließliche Endkonzentration c_n des Phenols im Wasser:

$$c_n = \frac{C}{1 + \left(\frac{B}{A \cdot K}\right)^n}$$

2. Naphthole, Phenanthrole, Anthrole

Die im Rohteer vorkommenden Hydroxylderivate der Phenanthren- und der Anthracengruppe werden in der Technik nicht aus den entsprechenden Teerölfraktionen herausgearbeitet, dagegen sind α- und β-Naphthol (auch 1- und 2-Naphthol genannt) gelegentlich Gegenstand praktischer Erzeugung.

OH

OH

α-Naphthol
Fp = 94°
Kp = 278—280°

β-Naphthol
Fp = 120°
Kp = 285—286°

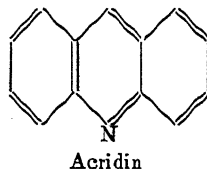
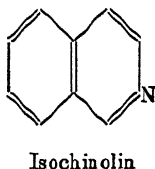
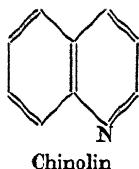
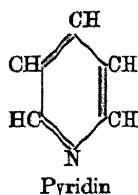
[37]) Vgl. auch die Gewinnung von Phenolen aus den Abwässern der Koksanstalten.

[38]) Unter der Voraussetzung, daß die ursprünglichen Volumina sich nicht nennenswert ändern.

C. Basen

Der Menge nach spielen die im Kokereiteer und im Kokerei-Rohbenzol vorkommenden Basen nur eine untergeordnete Rolle. Für die Technik am wichtigsten sind die Pyridinbasen, während die Chinoline und Acridin nur von geringer Bedeutung sind.

CH
CH CH
HC CH
N

Pyridin Chinolin Isochinolin Acridin

1. Pyridinbasen

Von den chemischen Eigenschaften der Pyridinbasen ist für die Teerindustrie von Wichtigkeit der basische Charakter, der sie befähigt, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, da hierauf ihre Gewinnung aus den betreffenden Benzol- und Ölfraktionen beruht. Durch Behandlung mit Ammoniak werden die Basen aus der Lösung ihrer Salze wieder in Freiheit gesetzt und durch fraktionierte Destillation auf Handelsprodukte aufgearbeitet.

Neben dem Pyridin selbst kommen im Teer bzw. im Rohbenzol in der Hauptsache Mono- und Dimethylpyridine vor; in den höher siedenden Fraktionen der Tri- und Tetramethylpyridine finden sich Anilin und Methylanilin beigesellt.

Durch das Eintreten des Stickstoffes in den Kern ist schon bei den Monomethylderivaten (den Picolinen) die Möglichkeit des Auftretens mehrerer Isomere gegeben. Bezeichnet man die verschiedenen, am Ring beteiligten Atome, wie untenstehend, so ergeben sich drei Monomethylderivate, die als 2-, 3- und 4-Methylpyridine bezeichnet werden. Die für die Dimethylpyridine (Lutidine), die Trimethylpyridine (Collidine) und die Tetramethylpyridine (Parvoline) möglichen Isomeren sind ebenfalls aus diesem Schema zu entnehmen.

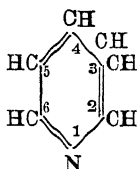
CH
4 CH
HC 5 3 CH
HC 6 2 CH
1
N

Da in der Teerindustrie im allgemeinen nicht die reinen Individuen, sondern nur Gemische derselben als Handelsprodukte hergestellt werden, erscheint eine summarische Angabe der für diesen Zweck wichtigsten **physikalischen Eigenschaften** als genügend (Tab. 26).

Tabelle 26

	Pyridin	Monomethylpyridine			Dimethylpyridine	
					2,4-	2,6-
Formel . .	C_5H_5N	C_6H_7N	C_6H_7N	C_6H_7N	C_7H_9N	C_7H_9N
Mol.-Gew.	79,1	93,1	93,1	93,1	107,1	107,1
% C	75,92	77,40	77,40	77,40	78,47	78,47
% H . . .	6,37	7,57	7,57	7,57	8,47	8,47
% N . . .	17,71	15,03	15,03	15,03	13,06	13,06
d^{20}_{4}	0,982	0,945	0,966	0,960	0,931	0,924
Kp_{760} korr. (vgl. Spielmann: loc. cit.)	115,5°	128—129°	143,8°	145,0°		
Spezifische Wärme bei t° cal/g	0,41 + 0,001 t					
Latente Verdampfungswärme cal/g [1]) . . .	103	93	94	94		

[1]) Für Pyridin bestimmt (vgl. Landolt-Börnstein Tab.); die übrigen nach Trouton berechnet mit c = 21.

2. Chinolin, Isochinolin und Acridin

(Formeln s. S. 50)

Chinolin und Isochinolin haben fast die gleichen Siedepunkte bei Normaldruck — 238° und 240° und sind deshalb durch fraktionierte Destillation nicht zu trennen. Chinaldin (2-Methylchinolin) und Lepidin (4-Methylchinolin) sind ebenfalls im Kokereiteer nachgewiesen worden.

Der Siedepunkt des Acridins bei Normaldruck liegt bei ca. 350° (Landolt-Börnstein); dasselbe kommt im Rohanthracen vor und kann mittels verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Es greift die Haut und die Schleimhäute an, so daß bei der Beschäftigung damit Vorsicht geboten ist.

D. Freier Kohlenstoff

Neben hochpolymerisierten und noch wenig erforschten Substanzen enthält der Steinkohlenteer wechselnde Mengen von in bestimmten Lösungsmitteln unlöslichen Substanzen, die man früher als „freien Kohlenstoff" bezeichnet hat. Abgesehen davon, daß ihre Menge mit

dem Lösungsmittel — Benzol, Toluol, Eisessig-Toluol, Schwefelkohlenstoff usw. — stark schwankt, ergibt die Elementaranalyse neben Kohlenstoff noch Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, so daß obige Bezeichnung als nicht zutreffend fallen gelassen werden muß. Ein Teil davon ist in Pyridin oder Anthracenöl löslich — ob es sich dabei um eine wirkliche oder um eine kolloidale Lösung handelt, muß dahingestellt bleiben —; bei dem in diesen Lösungsmitteln nicht löslichen Anteil dürfte es sich in der Hauptsache um mitgerissene Kohle- und Koksteilchen, sowie um wirkliche Zersetzungsprodukte handeln.

Zweiter Teil: Der Kokereiteer

I. Grundlagen der Verarbeitung des Kokereiteeres

Die Verarbeitung des Kokereiteeres auf Handelsprodukte geschieht allgemein durch Destillation; die Zerlegung mit Hilfe von Lösungsmitteln hat sich in der Praxis nicht eingeführt. Die Ausführung der Destillation ist natürlich auf den einzelnen Betrieben verschieden und richtet sich nach den zu verarbeitenden Mengen, den erzeugten Produkten und der gewählten Destillationsapparatur.

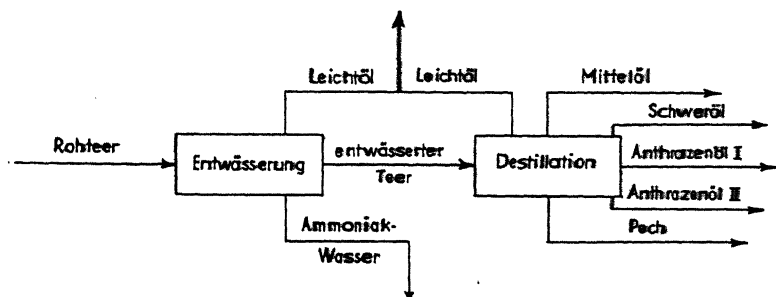



Abb. 3. Schema einer diskontinuierlichen Destillation des Teeres

Als einfachste Form der Destillation kann die bis vor kurzem und auch heute noch in kleineren Betrieben fast ausschließlich übliche Form der freigefeuerten Blasendestillation gelten; der Teer wird diskontinuierlich aus schmiedeeisernen Blasen mit einem Füllinhalt bis zu 25 000 Liter, selten mehr, abgetrieben. Diese (primäre) Destillation erfolgt nach Möglichkeit schon bei Unterdruck, jedoch ohne das Bestreben, möglichst engsiedende Fraktionen zu bekommen. Da wasserhaltiger Teer beim Anheizen und zu Beginn der Destillation sehr zum Schäumen neigt, ist der eigentlichen Destillation eine besondere, kontinuierlich arbeitende Entwässerungsanlage vorgeschaltet, aus welcher der entwässerte Teer über einen Sammelbehälter den eigentlichen Destillationsblasen zufließt (vgl. Schema Abb. 3).

Die bei dieser Art der Destillation erhaltenen Destillate stellen rohe, innerhalb weiter Grenzen siedende Fraktionen dar; das als Rückstand erhaltene Pech fällt als Handelsprodukt an. Der Verlauf der Destillation wird durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Destillates verfolgt; bei bestimmten Werten wird auf die nächstfolgende Fraktion „umgestellt", d.h. die Verbindung der Blase mit einem zweiten Auffanggefäß — jede Blase hatte deren normalerweise zwei — wird geöffnet und die Verbindung mit dem bis jetzt benutzten Auffanggefäß gesperrt, was durch „Umstellen" zweier Hähne geschieht.

Der Vorteil einer derartigen Destillationseinrichtung besteht in ihrer Einfachheit und den verhältnismäßig niedrigen Anlagekosten, sowie in der Möglichkeit, auch bei stark schwankender Teeranlieferung einen Dauerbetrieb aufrechtzuerhalten, indem je nach der Menge des angelieferten Teeres die eine oder die andere Blase eingeschaltet oder ausgeschaltet wird. Die Nachteile bestehen in der Feuergefährlichkeit, der mangelhaften Fraktionierung, vor allem aber in dem Umstand, daß durch langes Erhitzen auf hohe Temperaturen die Teersubstanz in dem Sinne verändert wird, daß die Ausbeute an Pech steigt.

Eine bessere Fraktionierung wird durch Aufsetzen einer Fraktionierkolonne auf die Teerblase erreicht, wobei dann viel enger siedende Fraktionen abgenommen werden können. Allerdings wird durch den hierdurch bedingten Rücklauf die Destillationsdauer noch weiter verlängert und die Ausbeute an Pech noch erhöht.

Handelt es sich darum, bei der Destillation eines gegebenen Kokereiteeres möglichst viel Destillat und wenig Pech zu erhalten, so muß die Neubildung von Pech möglichst eingeschränkt werden; dieses kann auf zwei Wegen geschehen: Herabsetzung der Destillationsdauer und Herabsetzung der Destillationstemperatur. Der erste Weg führt zur kontinuierlichen Destillation, der zweite zur Unterdruckdestillation bzw. zur Destillation mit Wasserdampf oder mit indifferenten Gasen.

II. Die für die Verarbeitung des Rohteeres wichtigen Eigenschaften

1. Wasser- und Salzgehalt des Rohteeres

Das im Rohteer immer enthaltene Wasser ist teils emulgiert. teils an die Phenole gebunden, was daraus hervorgeht, daß die letzten Spuren Wasser erst bei einer Temperatur destillieren, die in der Höhe

der Siedepunkte von Phenol und Kresol liegt. Es enthält je nach dem Stickstoffgehalt der Kohle ca. 0,7—0,8% Ammoniak, einmal als „freies" oder „schwach gebundenes" Ammoniak — d. h. wirkliches freies Ammoniak und an CO_2 und an H_2S gebundenes, und als an starke Mineralsäuren gebundenes Ammoniak — NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$. Geringe Mengen Ammoniak können auch als Cyanid, und bei längerem Lagern als Rhodanid vorhanden sein, neben Sulfit und Thiosalzen, doch sind deren Mengen, im Vergleich zum Chlorid und zum Sulfat, immer gering.

Bei der Blasendestillation ist ein Gehalt an Wasser über 1% sehr störend, da ein derartiger Teer stark zum Schäumen neigt. Am Helm der Blase sich kondensierendes Wasser kann, wenn es in den heißen Teer zurückfällt und in diesem wieder momentan verdampft, stürmisches Sieden und in der Blase Spannung hervorrufen. Das Anheizen muß deshalb sehr vorsichtig und langsam geführt werden, der Füllraum der Blase kann nicht ausgenützt werden. Bei der kontinuierlichen Röhrendestillation ruft wasserhaltiger Teer in den Heizrohren ebenfalls zu hohe Spannung hervor.

Der Rohteer muß deshalb vor der eigentlichen Destillation entwässert werden, wobei mit einem Teil der Benzolkohlenwasserstoffe das Wasser bis auf unschädliche Mengen — 0,1% bis einige Zehntel Prozent entfernt wird; die leicht zersetzlichen Ammoniumsalze — Carbonat und Sulfid — werden ebenfalls zum größten Teil zersetzt in NH_3 und CO_2 bzw. H_2S, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden. Chlorid und Sulfat bleiben aber im entwässerten Teer; bei der eigentlichen Destillation wird dann bei genügend hoher Temperatur das Chlorid in Ammoniak und freie Salzsäure gespalten; die letztere ist zum großen Teil für die in den Teerblasen oder bei der kontinuierlichen Röhrendestillation in den Heizrohren, Leitungen und zum Teil in den Kolonnen auftretenden Korrosionen verantwortlich zu machen[39].

Die Entfernung dieser Ammoniumsalze und des Wassers ist durch Zentrifugieren nur zum Teil zu erreichen; gleichzeitig mit dem Wasser scheidet sich aus dem Teer auch ein Teil der in ihm enthaltenen Verunreinigungen und des sog. freien Kohlenstoffs in Form einer festen Paste aus, die ein häufiges Stillsetzen und Reinigen der rasch laufenden Zentrifugen notwendig macht. Diese haben eine verhältnismäßig geringe Leistung, so daß bei größerem Teeranfall eine ganze Anzahl davon erfordert sind, was diese Art der Entwässerung, die zudem nur eine teilweise ist, teuer gestaltet. Bei Teeren mit größerem Wassergehalt und geringem Gehalt an „freiem

[39]) s. Stahl und Eisen 53, 734 (1933).

Kohlenstoff", z. B. bei Vertikalofenteeren, sind sie mit besserem Erfolg anwendbar.

Soweit das Chlorammonium in Frage kommt, kann man die durch dieses bewirkte Korrosion durch Zumischen von geringen Mengen Calciumoxyd oder Natriumkarbonat herabdrücken, doch erhält man dadurch ein Pech mit höherem Aschegehalt, da die gebildeten Calcium- oder Natriumsalze in dieses übergehen. Eine andere Schutzmaßnahme besteht in dem Einblasen von Ammoniak, da dieses die Dissoziationskonstante des NH_4Cl zurückdrängt.

2. Verhalten der Teersubstanz bei höherer Temperatur

Von seiner Entstehung her enthält der Kokereiteer Substanzen, die als Verunreinigungen aufzufassen sind: Kohle- und Koksteilchen, daneben Zersetzungsprodukte der ursprünglichen Teersubstanz selbst. Die Verunreinigungen bleiben bei der Behandlung des Teeres mit bestimmten Lösungsmitteln: z. B. Pyridinbasen, Anthracenöl, als ungelöste Stoffe zurück[40]).

Wenn auch die Temperaturen, bei denen der Teer entstanden ist, weit über denjenigen liegen, denen er bei der Destillation ausgesetzt ist, so sind doch diese Destillationstemperaturen nicht ohne Einfluß auf die Teersubstanz: die Destillation des Teeres ist nicht nur ein ausschließlich physikalischer Vorgang; neben thermisch stabilen Stoffen enthält der Kokereiteer ziemliche Mengen thermisch labiler, welche während der Destillation Veränderungen erleiden, die in der Hauptsache als Polymerisationen und Kondensationen aufzufassen sind.

Als Beispiel einer Analyse dieser Rückstände nach einer Behandlung mit Anthracenöl möge folgende gelten (bez. auf aschefreie Substanz):

$$\begin{aligned} C &= 94{,}2\,\% \\ H &= 3{,}3\,\% \\ N &= 0{,}8\,\% \\ S &= 0{,}7\,\% \\ \text{Differenz} + O &= 1{,}0\,\% \\ \hline & \quad 100{,}0\,\% \end{aligned}$$

Die Menge dieser Produkte beträgt bei Kokereiteeren selten mehr als 1—2% — außer wenn dem Teer sog. Rohpech beigemischt wurde —; in bezug auf die Teersubstanz können sie als Fremdstoffe betrachtet werden.

Als Zersetzungstemperatur möge diejenige Temperatur bezeichnet werden, bei welcher die ursprüngliche Teersubstanz sich

[40]) Den in Anthracenöl unlöslichen Anteil des Teeres (und des Peches) hat Hodurek, Mitteilung des Instituts für Kohlevergasung, Wien, 1, 9 (1919) als C I bezeichnet.

unter Neubildung von in Anthracenöl unlöslichen Bestandteilen — C. I — verändert. Da derartige Zersetzungen nach Möglichkeit zu vermeiden sind, ist die Kenntnis der ungefähren Lage dieser Temperatur für die Destillation von Wichtigkeit. Für die Kokereiteere liegt sie im allgemeinen über 400[41]); es sind dies Temperaturen, welche nur an den Heizflächen erreicht werden, die der Teer umspült. Bei der diskontinuierlichen Destillation liegt der geheizten Metallwand eine wenig bewegte Schicht Teersubstanz an, so daß hier bei Überhitzung immer mit einer gewissen Zersetzung zu rechnen ist. Dies bestätigt z. B. die metallographische Untersuchung der Blasenböden und der unteren Blechschüsse, in welchen die langsame Aufnahme von Kohlenstoff und seine Wanderung von der Innenseite nach der Außenseite festzustellen ist.

Bei der kontinuierlichen Röhrendestillation erfolgt das Aufheizen des Teeres rasch und in starker Bewegung; eine Zersetzung — Cracken — des Teeres im Ofen droht nur dann, wenn die Speisepumpen versagen; aus diesem Grunde vermeidet man die Verwendung elektrischer Pumpen — (Kurzschluß) — und zieht Dampfpumpen vor.

Bei der Unterdruck-Destillation, auch wenn sie diskontinuierlich durchgeführt wird, liegt die Temperatur bei Schluß der Destillation immer noch bedeutend unter der Zersetzungstemperatur, so daß hier eine nennenswerte Zersetzung nicht zu befürchten ist.

Die systematische Zerlegung des Teeres mit Benzol und Benzin, wie sie Brosche und Nedelmann[42]) für das Pech durchgeführt haben, ergibt hier ähnliche Resultate; aus diesem Grunde möge die von den Genannten eingeführte Terminologie, welche im Pech α-, β- und γ-Anteile unterscheidet, auch für den Kokereiteer beibehalten werden.

Durch eine derartige Behandlung des Kokereiteeres mit Benzol bzw. mit Benzin kann man den Teer in drei verschiedene Substanzgruppen zerlegen:

einen in Benzol unlöslichen Anteil — α-Anteil,

einen in Benzol löslichen, in Benzin unlöslichen Anteil — β-Anteil und einen in Benzol und in Benzin löslichen Anteil — γ-Anteil.

Was den α-Anteil anbelangt, so enthält er gleichzeitig die in Pyridin oder in Anthracenöl unlöslichen Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte, von denen er am besten durch Umlösen aus Pyridin getrennt werden kann; aus der Pyridinlösung kann man ihn leicht

---

41) Glückauf 75, 797 (1939).

42) Glückauf 69, 233 (1933).

und ohne Anwendung höherer Temperaturen zurückerhalten, indem die Lösung langsam und unter Rühren in verdünnte Schwefelsäure einlaufen gelassen wird.

Dieser α-Anteil ist in der Hauptsache als thermisch stabil zu bezeichnen und geht bei der Destillation unverändert durch und in das Pech über. Ein Teer mit ca. 5% α-Anteil ergab z. B. bei der diskontinuierlichen Blasendestillation, in einer Ausbeute von 55%, ein Pech mit einem Erweichungspunkt von 65—68° und einem Gehalt an α-Anteilen von 25%. Ohne Neubildung von α-Anteilen während der Destillation hätte der Gehalt an diesen im Pech 9,1% betragen sollen; die Neubildung von α-Anteilen betrug demnach, bezogen auf den ursprünglichen Gehalt im Teer, 175%!

Die Hauptmenge dieses sich bei der Destillation neu bildenden α-Anteiles wird von dem in Benzol löslichen, im Benzin unlöslichen β-Anteil des Teeres geliefert. Dieser ist, wie Versuche gezeigt haben[43]), sehr wärmeempfindlich und bildet schon bei Temperaturen um 250° größere Mengen Benzolunlösliches. Bei der Destillation zersetzt er sich und gibt α- und γ-Anteil. Temperatur und Zeit üben auf diesen Umwandlungsprozeß eine begünstigende Wirkung aus, wobei steigende Temperaturen von größerem Einfluß sind als längere Zeitdauer. So ergab z. B. ein Teer mit ursprünglich 5% α-Anteil und 23% β-Anteil bei der diskontinuierlichen Blasendestillation ca. 55% Pech mit 25% α-Anteil und 25% β-Anteil. Ohne Veränderung der Teersubstanz wären für das Pech zu erwarten gewesen: 9,1% α-Anteil und 42% β-Anteil. (Nachdem das Destillat frei von β-Anteilen war, sollten theoretisch alle im ursprünglichen Teer enthaltenen β-Anteile sich im Pech befinden.)

Auch der in Benzin lösliche Anteil der Teersubstanz, der ca. 75% ausmacht, ist nicht vollständig wärmebeständig. Bis zu Temperaturen um 250° entstehen aus ihm β-Anteile, deren Menge bei höheren Temperaturen wieder zurückgeht, während dafür α-Anteile auftreten.

Das Verhalten beim Erhitzen der im Kokereiteer enthaltenen α-, β- und γ-Anteile läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: der α-Anteil geht unverändert durch die Destillation hindurch in das Pech; der β-Anteil verschwindet zum Teil als solcher und gibt α- und γ-Anteile; der γ-Anteil trägt ebenfalls zur Neubildung von α- und β-Anteilen bei.

Nach Šimek[44]) können wir das Pech als ein kolloidales System

[43]) Glückauf 75, 797 (1939).
[44]) Br. Chem. 17, 384 (1936).

auffassen, in welchem der α-Anteil, der selbst keine Bindefähigkeit besitzt, als Verfestigungsunterlage für die klebenden β- und γ-Anteile dient. Da der Erweichungspunkt des Peches mit dem Gehalt an α-Anteilen steigt, die Hauptmenge des Peches aber mit einem festgelegten Erweichungspunkt (für Brikettpech 65—75°) gehandelt wird, ergeben sich hier bestimmte Forderungen in bezug auf Erweichungspunkt und Gehalt an α-Anteilen; ist der letztere in dem anfallenden Pech zu hoch, so ist auch der Erweichungspunkt zu hoch. Diesen kann man jetzt durch Hinzufügen von Ölen auf den gewünschten Punkt einstellen und damit auch den Gehalt an α-Anteilen herabsetzen (rückeingestelltes Pech). Damit wird aber die schließliche Ausbeute an Pech erhöht und die an Destillat erniedrigt. Um deshalb bei der Destillation des Kokereiteeres Zersetzungen zu vermeiden, ein normales Brikettpech und gleichzeitig möglichst viel Destillat zu erhalten, gibt es jetzt zwei Wege: Herabsetzung der Destillationsdauer und Herabsetzung der Destillationstemperatur. Der erste führt zur kontinuierlichen Destillation, der zweite zur Unterdruck-Destillation.

3. Die kontinuierliche Destillation

In älteren Anlagen dieser Art[45]) floß der vorher entwässerte Teer durch eine Reihe von auf bestimmte Temperaturen geheizte Blasen, aus denen die entsprechenden Fraktionen kontinuierlich abdestillierten. In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, kontinuierliche Teerdestillationen unter Benützung der bei der kontinuierlichen Destillation des Roherdöles gesammelten Erfahrungen zu bauen[46]), wobei die Heizanlagen von den Destillationseinrichtungen getrennt sind. Das Aufheizen des Teeres erfolgt in Rohrsystemen, die in außerhalb des Destillationsgebäudes stehenden Öfen eingebaut sind. Um bei wasserhaltigem Teer eine zu große Drucksteigerung zu vermeiden, erhitzt man ihn in zwei Stufen, zwischen die eine Dephlegmationskolonne eingeschaltet ist. Eine Pumpe drückt den Rohteer durch das Heizsystem I, wo er auf ca. 150° aufgeheizt wird; mit dieser Temperatur tritt er in die Dephlegmierkolonne ein, wo das Wasser und ein Teil des Leichtöles abdestillieren; der entwässerte Teer fließt einer

[45]) z. B. kontinuierliche Destillation nach Hird; s. Warnes, Coal Tar Distilation, 1923, S. 167 ff.; s. auch E. Moehrle, Öl- und Pechausbeute bei der Teerverarbeitung; Glückauf 73, 302 (1937).

[46]) s. Beschreibung einer derartigen, für die Komm.-Ges. Julius Rütgers, Mähr.-Ostrau, von der Fa. Koppers, Essen, gebauten Anlage; Glückauf 72, 184 (1936).

Pumpe zu, die ihn in das Heizsystem II drückt. Hier wird er auf ca. 350° aufgeheizt und tritt in die Pechkolonne ein, in welcher die Trennung von flüchtigen Anteilen und Pech vorgenommen wird. In einer Reihe von hintereinander geschalteten Fraktionierkolonnen werden die flüchtigen Anteile in die gewünschten Fraktionen zerlegt; der für die Fraktionierung notwendige Rücklauf wird dadurch gewonnen, daß ein Teil des Kolonnenablaufes auf die jeweils vorhergehende Kolonne zurückgeschickt wird.

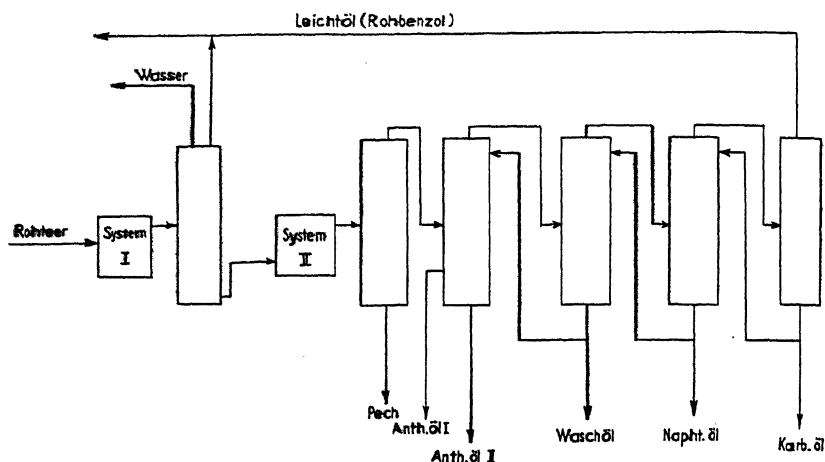



Abb. 4. Schema einer kontinuierlichen Destillation des Teeres

Schematisch ist diese Arbeitsweise in Abb. 4 dargestellt.

Den Unterschied in der Arbeitsweise und in den Ergebnissen, soweit sie das Pech betreffen, zeigt die aus der Praxis entnommene Tabelle für eine derartige Röhrendestillation und eine Blasendestillation[47]).

Tabelle 27

	Blasendestillation ohne Fraktionierkolonne, eingemauerte Blasen mit 25 000 l Inhalt	Röhrendestillation
Höchsttemperatur des Teeres	350—380°	350—380°
Dauer eines Abtriebes	12 Std.	—
Teerdurchlauf pro Min.	—	140 l
Pechausbeute	56 %	52 %
Erweichungs-Punkt des Peches	65°	71°
α-Anteil	25 %	21 %
β-Anteil	25 %	23 %
γ-Anteil	50 %	56 %

[47]) Glückauf 75, 799 (1939).

Bei höherem Erweichungspunkt des Peches ist die Pechausbeute um 4% niedriger.

Da bei dieser Art der kontinuierlichen Destillation Fraktionierkolonnen zur Anwendung gelangen, werden die einzelnen Fraktionen in engeren Siedegrenzen erhalten, die natürlich abhängig sind von der Höhe der Kolonnen, der Anzahl der Böden in jeder Kolonne, der Menge des stündlich verarbeiteten Teeres, des Rücklaufes usw.

Eine Zusammensetzung von Durchschnittszahlen aus einer derartigen kontinuierlichen Röhrendestillation[48]) gibt die Tabelle 28.

Tabelle 28

	Schwer-benzol	Karbolöl	Naphtha-linöl	Waschöl	Anthracenöl	
						II
Anfang	98,5	179	210	236,5	278	
10% . .	109	181,5	210,5	239	292	330
20 . .	113,5	182,5	212	242,5	307	341
30 . .	118	184	212,5	246	315	360
40 . .	125	186	213,5	252		
50 . .	132	187,5	215	258		
60 . .	139	189,5	216	266	333	
70 . .	145,5	192,5	217	274	338	
80 . .	153,5	195,5	218,5	282	347	
90 . .	165	203	222	298	359	
95 .	175	209	227	308	365	

4. Die Unterdruckdestillation

Das Prinzip der Unterdruck-Destillation besteht darin, durch Herabsetzung des Druckes die Destillationstemperatur möglichst weit herabzusetzen. In Tab. 29 sind die Dampfdruckkurven dreier Kohlenwasserstoffe: Benzol, Naphthalin und ein hypothetischer Anthracenkohlenwasserstoff von 50 zu 50° angegeben; aus diesen Zahlen ergibt sich der Siedepunktsabfall für eine Erniedrigung von 50 mm[49]).

Aus den angegebenen Zahlen ist ersichtlich, daß bei niedrigen Drucken der Siedepunktsabfall pro 50 mm bedeutend größer ist als bei höheren Drucken. Es ergibt sich daraus, daß bei der Unterdruck-Destillation ein möglichst niedriger Druck anzustreben ist; in der Praxis sind jedoch hier Grenzen gesetzt. Diese bestehen einmal in der begrenzten Leistungsfähigkeit der erforderten Vakuumpumpen, das

[48]) Anlage der Komm.-Ges. Julius Rütgers, Mähr.-Ostrau.

[49]) Die Angaben für Benzol sind den Bestimmungen von Kahlbaum (Landölt-Börnstein II, S. 1370), die für Naphthalin den Zahlen von Stelzner bzw. Kraft (ibid. S. 1371) entnommen; die Angaben für den hypoth. Anthracenkohlenwasserstoff sind nach S. 19 aus den betreffenden Zahlen für Naphthalin berechnet.

Tabelle 29

P mm	Benzol		Naphthalin		Anthracen-kohlenwasserstoff	
	Kp °C	Δt/50	Kp °C	Δt/50	Kp °C	Δt/50
50	12,1	—	123,6	—	203,9	—
100	26,4	14,3	147,5	20,9	238,4	34,5
150	35,4	9,0	157	12,5	259,0	20,6
200	42,1	6,7	166,3	9,3	274,4	15,4
250	47,9	5,8	174,0	7,7	287,1	12,7
300	52,6	4,7	180,7	6,7	298,1	11,0
350	57,0	4,4	186,3	5,6	307,4	9,3
400	61,0	4,0	191,5	5,2	316,0	8,6
450	64,4	3,4	196,1	4,6	323,5	7,5
500	67,4	3,0	200,3	4,2	330,5	7,0
550	70,1	2,7	204,2	3,9	336,9	6,4
600	73,7	2,9	208	3,8	343,2	6,3
650	75,6	2,6	211,2	3,2	348,5	5,3
700	77,9	2,3	214,5	3,3	353,9	5,4
760	80,3	—	218,1	—	360	—

andere Mal darin, daß eine bestimmte Menge Destillat ein um so größeres Volum im dampfförmigen Zustand einnimmt, je geringer der Druck ist; um die in der Praxis geforderte Destillationsleistung zu bekommen, sind dann große Kondensationsanlagen erforderlich.

Bei der betriebsmäßigen Destillation des Teeres wird man deshalb nicht unter einen bestimmten Druck heruntergehen können. Bei einer chemisch einheitlichen Substanz läßt sich die jeweilige Siedetemperatur aus der Dampfdruckkurve ablesen; für den Teer kann eine derartige Kurve nicht aufgestellt werden, da ein großer Teil des Teeres ohne Zersetzung überhaupt nicht mehr destilliert und da die destillierbaren Bestandteile aus einer großen Anzahl von ineinander löslichen Individuen bestehen, deren Destillation besonderen Gesetzen unterworfen ist. Die für einen gegebenen Dampfdruck sich einstellende Endsiedetemperatur kann deswegen nur im Wege des Versuches festgestellt werden; diesbezügliche Versuche mit bestimmten Teeren haben in Laboratoriumsversuchen bei 100 mm Druck Werte um 310° herum ergeben.

Destillationsdruck	Endtemperatur i. Fl
15 mm	270°
50 mm	300°
100 mm	310°
260 mm	333°
745 mm	380°

Will man bei der Unterdruck-Destillation eine derartige Temperatur nicht überschreiten, so muß nicht schon am Anfang der Destillation der festgesetzte Unterdruck herrschen, da größere Mengen der flüchtigen Teerbestandteile einen größeren Dampfdruck haben, d.h.

bei niedriger Temperatur sieden. Man wird demnach den Destillationsdruck mit fortschreitender Destillation langsam herabsetzen, was allerdings nur bei der diskontinuierlichen Blasendestillation und bei der stufenweise verlaufenden kontinuierlichen Destillation, wie sie

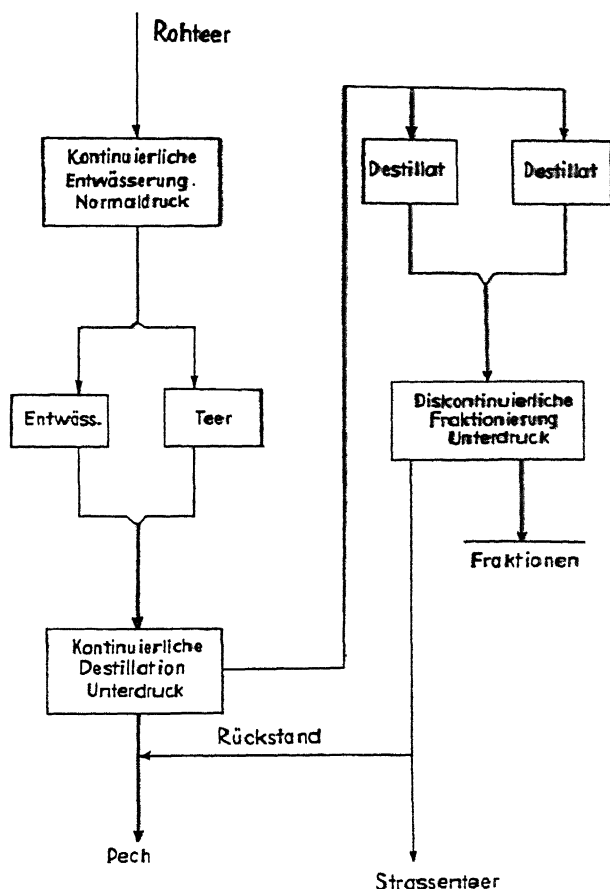



Abb. 5. Schema einer gemischt kontinuierlich-diskontinuierlichen Destillation des Teeres

z. B. die Hirdsche Anordnung darstellt, möglich ist, nicht aber bei einer kontinuierlichen Destillation nach dem Röhrensystem.

Die am weitesten gehende Ausschaltung hoher Destillationstemperaturen und langer Destillationszeiten bei der Destillation des Teeres bietet eine Kombination beider Verfahren: in der kontinuierlichen Destillation erfolgt die Entwässerung des Rohteeres und eine primäre

Destillation, bei welcher die Zerlegung in Destillat und Pech vorgenommen wird. Die angeschlossene sekundäre Destillation arbeitet diskontinuierlich bei möglichst niedrigem Druck und liefert die gewünschten engsiedenden Fraktionen. Für die Erzeugung möglichst gut kristallisierenden Rohanthracens und auch bei niedriger Temperatur satzfreier Öle dürfte ein derartiger Aufarbeitungsprozeß, der etwa Abb. 5 entsprechen würde, nur von Vorteil sein[50]).

5. Die Destillation mit Wasserdampf und mit indifferenten Gasen

Ein anderer Weg, die Destillationstemperatur herabzusetzen, besteht darin, die Dampfspannung der flüchtigen Teerbestandteile durch Beimischung anderer Dämpfe, z. B. Wasserdampf, zu erniedrigen.

Verläuft die Destillation bei dem Druck P, und ist der Partialdruck der flüchtigen Teerbestandteile p_1, der des Wasserdampfes p_2, so ist

$$P = p_1 + p_2 \quad (1)$$

Voraussetzung hierbei ist: a) daß die in dem Dampfgemisch enthaltenen Dämpfe gesättigt sind,

b) daß die zu destillierenden Substanzen ineinander nicht löslich sind,

c) daß die Dämpfe den Gasgesetzen in ihrer einfachen Form folgen.

Das Volum V des Dampfgemisches und die Volumina der einzelnen Dampfkomponenten v_1 und v_2 sind einander gleich:

$$V = v_1 = v_2$$

Bezeichnen g_1, g_2, g_m das spez. Gewicht (kg/cbm) der Einzeldämpfe und des Mischdampfes, so ist

$$g_m = g_1 + g_2 \quad (2)$$

Das spez. Gewicht eines Dampfes bei 0° (g_0) und 760 mm $= g_0 = \frac{M}{V_0}$ $= \frac{M}{22{,}4}$ (M = Mol.-Gewicht); bei der Temperatur t und 760 mm ist

$$g_t = \frac{M}{V_t} = \frac{M}{V_0 (1 + \alpha t)}$$

bei der Temperatur t und dem Druck p:

$$g(t \cdot p) = \frac{M}{V_0 (1 + \alpha t)} \cdot \frac{p_t}{p_0} = \frac{M}{22{,}4 (1 + \alpha t)} \cdot \frac{p_t}{760}$$

[50]) Glückauf 75, 800 (1939).

Verläuft die Wasserdampfdestillation bei der Temperatur t und dem Druck P, so ist

$$g_1 = \frac{M_1 p_1}{d} \qquad \left(\frac{1}{d} = \frac{1}{22{,}4(1+\alpha t)\,760}\right)$$

$$g_2 = \frac{M_2 p_2}{d}$$

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{M_1 p_1}{M_2 p_2} \tag{3}$$

Das heißt, die in einem Kubikmeter Mischdampf enthaltenen Mengen der beiden Komponenten verhalten sich wie die Produkte aus Molekulargewicht und Partialdruck.

Für die Berechnung der Mengenverhältnisse im Destillat genügt die Kenntnis der spez. Gewichte der Dampfkomponenten bei der Destillationstemperatur t. (Ist, wie z. B. beim Teer, das spez. Gewicht der flüchtigen Teerbestandteile im Dampfzustande unbekannt, so kann ein Durchschnittswert unter entsprechenden Voraussetzungen aus den Gasgesetzen berechnet werden.) Für den einfachen Fall der Destillation von Benzol mit Wasser sind die entsprechenden Zahlen in Tab. 30 zusammengestellt.
(p_1, g_1, B %, Daten für Benzol
p_2, g_2, W %, Daten für Wasser.)

Tabelle 30

t	p_1 mm	p_2 mm	g_1 kg/cbm	g_2 kg/cbm	Dampfzusammensetzung	
					% B kg	% W kg
20	76	17,4	0,323	0,017	95,0	5,0
30	120	31,5	0,497	0,030	94,3	5,7
40	184	54,9	0,735	0,051	93,5	6,5
50	271	92	1,05	0,082	92,7	7,3
60	390	149	1,51	0,133	91,9	8,1
70	547	233	1,99	0,20	90,9	9,1
80	752	355	2,66	0,29	90,2	9,8

Aus den Daten der Tabelle ergibt sich, daß die bei Unterdruck durchgeführte Wasserdampf-Destillation gegenüber der Destillation bei Normaldruck mehr Benzol im Destillat ergibt.

Die Destillation des Teeres mit Wasserdampf erfordert viel Kühlwasser zum Kondensieren des Wasserdampfes; auch besteht die Gefahr, daß ein Teil der wasserlöslichen Phenole — (Phenol und Kresole) — mit dem Wasser verlorengeht, was man dadurch vermeidet, daß man dieses Wasser dauernd wieder in die Destillation

zurückschickt. Engsiedende Fraktionen werden bei Gegenwart von großen Mengen Wasserdampf nicht erhalten.

In der Praxis wird diese Art der Destillation in dem Verfahren von Abder Halden — Destillation mit überhitztem Wasserdampf — durchgeführt.

Die Destillation mit indifferenten Gasen (z. B. nach dem Verfahren von Thomas Ness, Engl. Pat. 469 514) ist auf ähnlichen Prinzipien aufgebaut; auch hier erreicht man eine Herabsetzung der Destillationstemperatur und nimmt eine weniger gute Fraktionierung mit in Kauf.

6. Spezifisches Gewicht

Das spezifische Gewicht des Kokereiteeres ist natürlich abhängig von seiner Zusammensetzung; bei 20° beträgt es ca. 1,15—1,18. Die Änderung mit der Temperatur beträgt ca. 0,00075.

7. Viskosität

Die Kenntnis der Viskosität wird z. B. für die Berechnung von Rohrleitungen benötigt; als Beispiel mögen die Zahlen der Tab. 31 dienen; die Angaben enthalten die direkt bestimmten „Engler"-Grade und daraus umgerechnet die Werte für dynamische (η) und kinematische (ν) Zähigkeit.

Tabelle 31

t°	d	E°	100 η	100 ν
20	1,158	—	—	—
40	1,145	12,8	11,1	97
50	1,138	8,0	69,2	60,8
60	1,132	5,0	42,6	37,5
70	1,125	3,6	29,7	26,4
80	1,118	2,1	14,3	12,8
100	1,104	1,6	8,2	7,4
120	1,089	1,3	4,2	3,9
140	1,078	1,1	1,9	1,8

Die „Viskosität nach Engler" ist ein konventionelles Maß für die „absolute Zähigkeit", welche als dynamische und als kinematische Zähigkeit unterschieden wird. Einheit der dynamischen Zähigkeit ist das Poise = $cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}$, Einheit der kinematischen Zähigkeit das Stokes ($cm^2 \cdot sec^{-1}$), bzw. für die Praxis der 100fache Wert dieser Zahl, ausgedrückt in Centipoise (cp) und Centistokes (cst). Die drei Größen: Engler-Grade, cp 100 η und cst 100 ν sind durch folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$100\,\nu = \frac{100\,\eta}{\ } = E \cdot 7{,}6^{\left(1 - \frac{1}{E^3}\right)}$$ [51]

in welcher für Werte von $E > 7$ der Exponent $1 - \frac{1}{E^3}$ gleich 1 gesetzt werden kann; es wird dann

$$100\,\nu = \frac{100\,\eta}{d} = E \cdot 7{,}6$$

8. Wärmebedarf bei der Destillation

Aus einem homogenen flüssigen Gemisch mit konstant im Verlauf der Destillation ansteigender Siedetemperatur sollen P % abdestilliert werden. Die im Falle des Kokereiteeres hierzu theoretisch erforderte Wärmemenge läßt sich folgendermaßen berechnen:

Während der Destillation ändern sich kontinuierlich:

a) die Temperatur des Teeres,

b) die Zusammensetzung des Destillates, seine spezifische Wärme und seine latente Verdampfungswärme,

c) die Zusammensetzung des jeweiligen Rückstandes und seine spezifische Wärme.

Um die Berechnung zu ermöglichen, teilt man die Destillatmenge P in eine beliebige Anzahl n von Teilfraktionen p, so daß innerhalb jeder Teilfraktion die spezifische Wärme und die latente Verdampfungswärme als konstant angenommen werden können. Bezeichnet t_0 den Beginn des Siedens, so sieden die Teilfraktionen p_1, p_2, p_3 . . . . . kontinuierlich innerhalb der Temperaturgrenzen t_1—t_0; t_2—t_0; t_3—t_0 . . . . ., wobei t_1, t_2, t_3 . . . . . die Schnitt-Temperatur der betreffenden Fraktionen bedeuten; in die Berechnung sind die mittleren Siedetemperaturen

$$\vartheta_1 = \frac{t_1 + t_0}{2} \qquad \vartheta_2 = \frac{t_2 + t_0}{2} \qquad \vartheta_3 = \frac{t_3 + t_0}{\ }$$

einzusetzen.

Bezeichnet:

τ = die Temperatur der Füllung,

t_0 = die Temperatur des Siedebeginns,

t_1, t_2, t_3 die Schnitt-Temperatur der einzelnen Fraktionen,

t_n die Endtemperatur bei Abbruch der Destillation,

s_1, s_2, s_3 . . . . . s_n die mittleren spezifischen Wärmen der Teilfraktionen zwischen den Grenzen ϑ—τ,

p_1, p_2, p_3 . . . . . p_n die Menge der Teilfraktionen in %.

[51]) Eucken-Jacob, Der Chemie-Ingenieur I, 1, S. 64.

s_r . . . . . die mittlere spezifische Wärme des Rückstandes zwischen den Grenzen t_n und τ.

l_1, l_2, l_3 . . . . . l_n die mittleren latenten Verdampfungswärmen der Fraktionen p_1, p_2 . . . . .,

so ist die für die Destillation von 100 kg Teer theoretisch erforderte Wärmemenge Q:

$$Q = p_1 s_1 (\vartheta_1 - \tau) + p_1 l_1 + p_2 s_2 (\vartheta_2 - \tau) + p_2 l_2 + \ldots \ldots + (100 - P) s_r (t_n - \tau)$$

oder

$$Q = \Sigma_p [s(\vartheta - \tau) + l] + (100 - P) s_r (t_n - \tau)$$

9. Spezifische Wärme

Die mittleren spezifischen Wärmen des Kokereiteeres, des Peches und verschiedener Fraktionen zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 lassen sich alle nach der Gleichung:

$$s_m = a + b \frac{(t_1 + t_2)}{2}$$

berechnen, wobei $b = 0{,}001$ ist. Für a hat eine experimentelle Untersuchung folgende Werte ergeben[52]):

Kokereiteer, wasserfrei	0,31
Pech	0,24
Leichtöl	0,37
Mittelöl (abgetropft)	0,37
Schweröl "	0,34
Anthracenöl I (abgetropft) . . .	0,32
" II " . . .	0,30
Kresolfraktionen	0,44

10. Latente Verdampfungswärme[53])

Die latente Verdampfungswärme der flüchtigen Bestandteile des Kokereiteeres kann auf Grund der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen mit Hilfe der Trouton'schen Regel berechnet werden. Besteht eine Teilfraktion p aus den Einzelsubstanzen A, B, C, D in den Mengen a, b, c, d mit den latenten Verdampfungswärmen l_a, l_b, l_c, l_d, so ergibt sich die mittlere latente Verdampfungswärme l_m zu

$$l_m = \frac{a \cdot l_a + b \cdot l_b + c \cdot l_c + d \cdot l_d + \ldots}{100}$$

Nach der Trouton'schen Regel ist $l_a = c \frac{T_a}{m_a}$;

für T_a nimmt man die mittlere Siedetemperatur des Destillates, für m_a ein aus der Zusammensetzung berechnetes mittleres Molekulargewicht.

[52]) Chem. Obzor 9, 123 (1934).

[53]) Chem. Obzor 9, 123 (1934).

Eine derartige Rechnung scheint reichlich unsicher zu sein; in Wirklichkeit ist dies jedoch nicht der Fall, da die latenten Verdampfungswärmen der in der Hauptsache über 200° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe keine großen Schwankungen aufweisen; auf Grund der Zusammensetzung können für die einzelnen Fraktionen folgende Werte angenommen werden:

Tabelle 32

	Mittlere Siedetemperatur T. °	Mol.-Gew.	l cal
Leichtöl	450	115	78
Mittelöl	500	135	74
Schweröl	520	150	69
Anthracenöl	600	185	65

11. Berechnung des Wärmebedarfes

Für die Durchführung der Berechnung ist dann noch die Kenntnis der mittleren Siedetemperaturen (ϑ) notwendig. Die Temperatur bei Beginn des Siedens und die jeweiligen Schnitt-Temperaturen müssen natürlich in der Flüssigkeit selbst gemessen werden; handelt es sich dagegen um die Feststellung der von den Dämpfen rückgewinnbaren Wärmemenge, so sind die Temperaturen im Dampfraum zu nehmen, die bei der diskontinuierlichen Blasendestillation um ca. 30° niedriger anzusetzen sind.

Tabelle 33

	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthracenöl	Pech
%-Anteil	2	12	8	24	54
ϑ ° C	200	250	290	350	—
τ ° C	20	20	20	20	20
t_n ° C	—	—	—	—	420
s_m	0,48	0,51	0,50	0,50	0,46
l cal	78	74	69	65	—
Wärmeverbrauch Q pro 100 kg Teer:					
a) spez. Wärme cal	173	1270	1080	3960	9900
b) latente Verdampfungswärme cal	156	890	552	1560	—
zusammen cal	329	2160	1632	5520	9900
in % des Gesamtbetrages . .	1,7	11,1	8,4	28,2	50,6

Der Gesamtwärmeaufwand Q pro 100 kg Teer ergibt sich demnach zu ca. 19 500 Cal.

Aus den Zahlen der Tab. 33 ist der Anteil ersichtlich, mit welchem die einzelnen Fraktionen an dem Wärmebedarf beteiligt sind.

Bei Anwendung von Unterdruck steigt wohl die latente Verdampfungswärme, dagegen nimmt der für die reine Anwärmung bis auf die Destillationstemperatur erforderte Betrag bedeutend ab. Setzt man die bei P = 760 mm erforderte Wärmemenge Q gleich 100%, so ist Q bei 350 mm ca. 90%, bei 150 mm 80—85% dieses Wertes[54]).

12. Wärmerückgewinnung

Die teilweise Rückgewinnung der bei der Destillation anzuwendenden Wärmemenge spielt für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes eine große Rolle; bei der Planung einer Teerdestillation soll man jedoch nicht nur nach einem Minimalverbrauch an Kohle bei der primären Destillation trachten; erhält man bei etwas größerem Kohleverbrauch bessere Fraktionen oder besonders wertvolle Produkte in besserer Ausbeute oder in einer leichter zu verarbeitenden Form, besser krystallisierende Fraktionen, so kann dieser Mehrverbrauch durchaus zu rechtfertigen und vorzuziehen sein.

Bei der Wärmerückgewinnung ist folgendes zu beobachten: bei den Destillaten ist theoretisch die ganze latente Verdampfungswärme rückgewinnbar; die fühlbare Wärme dagegen nur bis zu einer Temperatur, bis auf welche die Destillate abgekühlt werden, ohne feste Ausscheidungen zu geben. Für die in Tab. 34 angeführten Fraktionen liegen diese Temperaturen bei den Ölen (außer dem Leichtöl, das aber seiner geringen Menge wegen keine Rolle spielt) bei ca. 100°, während das Pech auf höchstens 200° herabgekühlt werden kann, da es genügend flüssig bleiben muß, um durch die Pechleitungen bis auf die Teiche transportiert werden zu können.

Die theoretisch rückgewinnbaren Wärmemengen sind in Tab. 34 für eine Destillation bei Normaldruck (entsprechend Tab. 33) berechnet.

Die wiedergewinnbare Wärme wird zum Aufheizen des Rohteeres benutzt; in Praxis wird natürlich nur ein Teil der theoretisch verfügbaren Menge ausgenützt.

[54]) Bei wasserhaltigem Teer ist der Wärmebedarf natürlich höher, da für jedes Prozent Wasser rund 640 cal mehr aufgewendet werden müssen.

Tabelle 34

	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthracenöl	Pech
Mittlere Dampftemperatur ϑ	170	220	270	320	
Höchsttemperatur des Peches	—	—		—	420
τ °C	20	20		20	20
Mittlere spez. Wärme zwischen ϑ und τ cal	0,47	0,49	0,49	0,49	0,46
l cal	78	74	69	65	—
Wärmeinhalt cal	296	2065	1530	5090	9900
Gesamtwärmeinhalt: J = ca. 18880 cal					
Rückgewinnung:					
Ablauftemperatur τ_1 °C	50	100	100	100	200
s_m zwischen ϑ und τ_1 cal	0,48	0,53	0,52	0,52	0,55
Wärmeabgabe (theoret.) cal	271	1655	1257	4300	6520
Insgesamt 14000 cal					

III. Untersuchung des Kokereiteeres

A. Probenahme. Bei der Probenahme von Kokereiteer muß man von der Erwägung ausgehen, daß der wasserhaltige Teer sich beim Stehen langsam entmischt, ohne daß auf diese Weise eine vollständige Trennung in

Abb. 6. Teerheber

eine Teerschicht und in eine Wasserschicht eintreten würde. Geht man von unten nach oben, so wird man immer wasserreichere Schichten finden, bis schließlich nach genügend langem Absitzen an der Oberfläche eine Schicht auftreten kann, die nur mehr aus Wasser besteht.

1. Probenahme bei Faßanlieferung. Diese Art der Anlieferung kommt nur bei kleinen Mengen vor; eine einwandfreie Probenahme ist nur möglich, wenn man die Fässer in einen offenen Behälter von rechteckigem Querschnitt entleert und dann mittels Heber oder Schöpfer aus verschiedenen Stellen Probe nimmt. Diese werden in eine verschließbare Flasche oder Kanne gegeben; vor der Durchführung der Analyse ist der Inhalt gut durchzumischen.

2. Probenahme aus Behältern mit viereckigem Querschnitt. Auch hier ist die Probenahme verhältnismäßig einfach, selbst wenn das Wasser im Teer nicht gleichmäßig verteilt ist. Mittels eines bis auf den Boden reichenden Hebers (Abb. 6) nimmt man an verschiedenen

Stellen Probe, welche dem jeweiligen Durchschnitt an dieser Stelle entsprechen.

3. **Probenahme aus liegenden Behältern mit kreisförmigem Querschnitt** (Teerzisternen). Bei derartigen Behältern entspricht die mit Heber genommene Probe nicht mehr dem Durchschnitt; nur in den Fällen, wo erfahrungsgemäß ein Teer mit ziemlich gleichmäßigem und niedrigem Gehalt an Wasser zur Anlieferung kommt, kann diese Art der Probenahme noch angewendet werden. Bei größerem Wassergehalt ist es

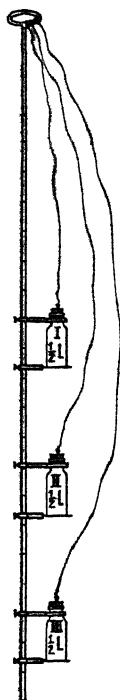



Abb. 7. Probegerät

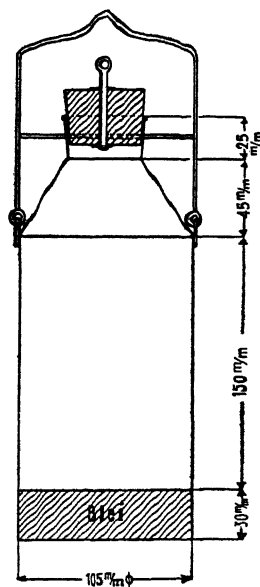



Abb. 8. Probeflasche

notwendig, aus mehreren Höhen Probe zu nehmen — mindestens 3 — und diese getrennt zu untersuchen. Ein für diese Art geeignetes Probegerät s. Abb. 7.

Der Vorgang bei der Probenahme ist folgender:

Mit Hilfe eines in cm geteilten Stabes stellt man die Füllhöhe fest. Diese wird in 3 Abschnitte geteilt; aus der Mitte eines jeden Abschnittes wird eine Probe genommen. Zu diesem Zwecke besitzt das Probegerät einen in cm geteilten Stab, an dem 3 Scheiben und 3 Klammern beweglich angebracht sind, die zum Halten der Probeflaschen dienen. Selbstverständlich muß eine Inhaltstabelle des betr. Kesselwagens vorhanden sein[55]).

---

[55]) Über die Berechnung des Inhaltes von Kesselwagen in Abhängigkeit von der Füllhöhe; s. Chem. Ztg. **41**, 399 (1916); **43**, 166 (1919).

Beispiel: gemessene Füllhöhe: 150 cm entsprechend 14 300 l Teer oder 16 600 kg (spez. Gew. $d^{20} = 1{,}160$).

Füllhöhe eingeteilt in:

Teil A von 0— 50 cm entsprechend 3570 l oder 4150 kg
Teil B von 50—100 cm entsprechend 5590 l oder 6490 kg
Teil C von 100—150 cm entsprechend 5150 l oder 5980 kg

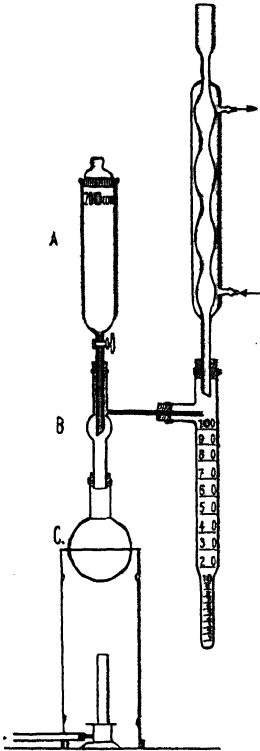



Abb. 9. Apparatur für die Bestimmung des Wassers im Rohteer

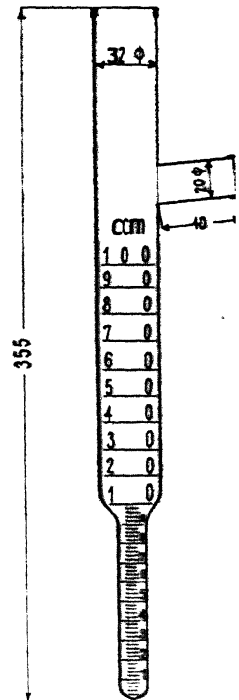
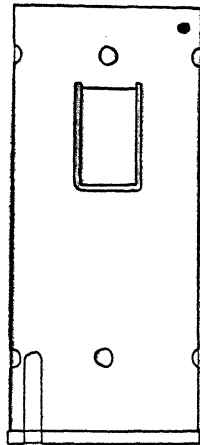



Abb. 10. Vorlage für die Wasserbestimmung

Die Proben wurden genommen in den Höhen 25 cm, 75 cm und 125 cm und ergaben: A 3,2%, B 6,2%, C 8,5% Wasser.

Der durchschnittliche Gehalt an Wasser errechnet sich dann zu 6,3%.

Zeigt der Teer überstehendes Wasser, so bestimmt man die Höhe der Wasserschicht mittels eines gläsernen Hebers, ähnlich dem in Abb. 6 dargestellten Metallheber, der langsam bis etwa 20 cm unter die Wasserschicht eingeführt wird; die Gesamtfüllhöhe wird wieder mit Stab gemessen.

Beispiel:

Gewicht des Rohteers	15 000 kg		
Gesamtfüllhöhe	134 cm	entspr.	12 529 l
Höhe des überstehenden Wassers . .	5 cm		
Füllhöhe des Teeres	129 cm	entspr.	12 015 l
Überstehendes Wasser	514 l		515 kg
Gewicht des Rohteers	14 486 kg		

Dieser enthält natürlich noch Wasser, das getrennt bestimmt werden muß.

4. Probenahme aus Reservoiren. Die Probenahme erfolgt mittels einer mit Blei beschwerten Flasche (Abb. 8) aus mehreren Höhen; die Anzahl der Proben soll nicht zu klein — etwa 1 Probe pro 1 m — genommen werden. Die einzelnen Proben sollen jede gut durchgemischt und getrennt untersucht werden, um einen Überblick über die Verteilung des Wassers entsprechend den verschiedenen Höhen zu bekommen.

Bei jeder Probenahme muß das Probegerät von außen anhaftendem Teer gut gereinigt werden.

1. Wasser. 100 g des gut durchgemischten Teeres werden in ein Becherglas eingewogen und in den Tropftrichter A (Abb. 9) eingefüllt; das Becherglas wird mit Xylol nachgespült. In den Tropftrichter gibt man dann soviel Xylol, daß die Gesamtmenge 60 cm³ ausmacht, mischt gut durch und setzt den Tropftrichter auf das T-Stück B auf. Jetzt läßt man etwa die Hälfte des Teer-Xylol-Gemisches in die Blase C einlaufen, erhitzt langsam bis zur beginnenden Destillation und läßt den Rest des Gemisches in dem Maße, wie Xylol und Wasser überdestillieren, nachlaufen. Die Destillation geht ruhig und ohne Schäumen vor sich; wenn das Wasser nicht mehr zunimmt, bricht man die Destillation ab, läßt den Inhalt der graduierten Vorlage (Abb. 10) etwas abkühlen und liest das Volum des abgesetzten Wassers ab; da für cm³ Gramm genommen werden können, erhält man sofort den Prozentgehalt des Wassers im Teer.

Die in Abb. 9 wiedergegebene Apparatur läßt sich leicht zu einer Batterie von mehreren Apparaten vereinigen und nimmt wenig Raum ein.

2. Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer in Einheiten der 3. Dezimale geteilten Spindel. Die Temperaturkorrektur zwischen 10 und 30° beträgt pro 1° : 0,00075. Für genaue Bestimmungen bedient man sich eines passenden Pyknometers. Handelt es sich darum, das spezifische Gewicht des wasserfreien Teeres zu bestimmen, so destilliert man aus einer genügend groß gewählten Menge Rohteer das Wasser ab, entfernt es im Scheidetrichter, gibt die Öle zu dem

entwässerten Teer hinzu, mischt gut durch und bestimmt das spezifische Gewicht nach dem Abkühlen auf 20°.

3. Unlösliches in Benzol. 5 g des zu untersuchenden Teeres werden mit 100 cm³ Benzol übergossen und eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach Ablauf einer weiteren Stunde (Abkühlen und Absitzen) wird die Lösung durch ein getrocknetes und gewogenes Filter (Schleicher-Schüll 589, Blauband) filtriert; der Rückstand wird mit 200 cm³ Reinbenzol nachgewaschen; das Filter wird erst an der Luft, dann im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

4. Asche. Die Bestimmung der Asche — außer den flüchtigen Ammoniumsalzen — kann im Anschluß an 3. vorgenommen werden; das benutzte Filter muß dann ein aschearmes Filter sein.

Das getrocknete Filter wird in einer Platinspirale verascht; der Rückstand wird erst auf einem gewöhnlichen Brenner, dann auf dem Gebläse geglüht. Da hierbei eine Reduktion des in der Asche enthaltenen Eisenoxyd zu metallischem Eisen eintreten kann, wird der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet; nach dem Trocknen auf dem Wasserbad wird er dann noch einmal geglüht.

5. Öl-Pech. Bei jeder Destillation des Teeres tritt eine Neubildung von Pech ein; es ist also nicht richtig, von einem Gehalt des Teeres an Pech zu sprechen, vielmehr ist die Ausbeute an Pech immer etwas von der Menge des angewandten Teeres, d. h. von der Destillationsdauer, und von den Destillationsbedingungen abhängig.

1 kg des zu untersuchenden Teeres wird in eine Kupferblase (von ca. 1,5 l Inhalt), die in einem passenden Ofen steht, eingewogen. Solange der Teer noch wasserhaltig ist, steigt er leicht über; um dies zu vermeiden, erhitzt man ihn anfangs von oben. Aus dem gleichen Grunde verbindet man Blase und Kühler durch eine leere Perlkolonne, die elektrisch geheizt wird. Als Kühler dient ein Wasserkühler; sind alles Wasser und die leichten Öle übergegangen, so unterbricht man die Destillation, ersetzt die Kolonne durch ein T-Stück, den Wasserkühler durch einen Luftkühler und setzt die Destillation wieder in Gang. Über den Luftkühler zieht man einen entsprechend dimensionierten elektrischen Heizkörper, der über einen kleinen Transformator mit Strom von 24 Volt aus der Lichtleitung gespeist wird; auf diese Weise wird das Erstarren der Naphthalin- und der Anthracenfraktion im Kühler vermieden.

Das Thermometer wird so angebracht, daß die Kugel sich in der Mitte der Erweiterung des T-Stückes befindet. Bei 360° (760 m/m kor.) wird die Destillation abgebrochen. (Mit Stickstoff unter Druck gefüllte Thermometer benutzen!)

Um bei verschiedenen Versuchen vergleichbare Resultate zu erhalten,

ist es notwendig, auf ein Pech von gleichem Erw.-Punkt — etwa 70° — zu destillieren. Weicht der Erw.-Punkt des erhaltenen Peches nicht allzusehr von 70° ab, so kann man die festgestellte Ausbeute auf ein solches Pech umrechnen: 1% Öl ändert den Erw.-Punkt um ca. 2,5°; die Ausbeute an Öl ist dementsprechend zu korrigieren. Ebenso empfiehlt es sich, den Dest.-Verlust bei allen derartigen Versuchen als konstant — 1% — anzunehmen.

Beispiel: Gefunden:

Destillat	47,6 %
Pech (Erw.-Pkt. 65°)	51,9 %
Dest.-Verl.	0,5 %
	100,0 %

Abb. 11. Doppelkugelbürette für die Bestimmung der sauren Öle

Der Erw.-Punkt des Peches ist zu niedrig, und zwar sind pro 100 Teile Pech 2,0 Teile Öl in Abzug zu bringen, pro 51,9 Teile Pech also 1,0 Teile, die zu dem Destillat hinzuzurechnen sind; der Dest.-Verlust ist um 0,5% niedriger, als anzunehmen ist, so daß die Ausbeute an Öl um diesen Betrag zu kürzen ist. Die korrigierten Zahlen sind dann:

Destillat	48,1 %
Pech	50,9 %
Dest.-Verl.	1,0 %
	100,0 %

6. Bestimmung der sauren Öle im Destillat. In eine Doppelkugel-Bürette, wie sie nach den Vorschriften der amerikanischen Verbraucher für die Bestimmung der sauren Öle im Imprägnieröl benutzt wird (Abb. 11), gibt man mittels eines langstieligen Trichters etwas über 100 ccm 10proz. Natronlauge, überschichtet mit ca. 5 ccm Benzol und stellt das Niveau der Lauge auf 100,0 ccm ein. 50 g des flüssigen Destillates werden mit 50 ccm Benzol verdünnt; die Lösung gibt man durch den Trichter zu der Natronlauge, schüttelt während 5 Minuten gut um und hängt die Bürette in einen Ring. Nachdem das Volumen der Lauge konstant geworden ist, liest man die Volumzunahme derselben ab, multipliziert mit 2 und erhält so die Anzahl Kubikzentimeter saure Öle in 100 g Destillat; für die Berechnung auf Gewichtsprozent kann man als durchschnittliches spezifisches Gewicht der sauren Öle 1,1 annehmen.

7. Naphthalin und Anthracen. 2 kg des zu untersuchenden Teeres werden in der unter 5. angegebenen Weise aus einer Kupferblase abdestilliert, wobei als Naphthalinfraktion eine Fraktion

bis 280°, als Anthracenfraktion eine solche von 300—360° aufgefangen wird.

a) Naphthalin. Die Fraktion bis 280° wird angewärmt und mit warmer 10proz. Natronlauge, deren spezifisches Gewicht durch Zusatz von NaCl auf 1,2 gebracht wurde, ausgelaugt. Das Neutralöl wird nach dem Absitzen aus einer, seiner Menge angepaßten Kupferblase durch eine Perlkolonne langsam abdestilliert — 1 Tropfen pro Sekunde —, wobei als Naphthalinfraktion eine Fraktion von 200 bis 250° aufgefangen wird. Aus dem Erstarrungspunkt dieser Fraktion kann nach Tab. 35 der Gehalt an Naphthalin berechnet werden. (Die Bestimmung des Naphthalins mittels Pikrinsäure in den verschiedenen vorgeschlagenen Modifikationen kann nicht als genau bezeichnet den.)[56])

Tabelle 35

Naphthalin %	Erstarrungspunkt Grad	Naphthalin %	Erstarrungspunkt Grad
100	79,3	50	52,9
90	76,6	40	44,9
80	70,1	30	36,0
70	64,5	20	25,0
60	59,2		

b) Anthracen. Die Fraktion 300—360° wird bei 20° über Nacht stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht, in Filtrierpapier eingeschlagen und gepreßt. Da hierbei der Rand leicht etwas ölig bleibt, so zerreibt man das erste Preßgut und preßt das Ganze ein zweites Mal. In dem erhaltenen Produkt bestimmt man neben dem Anthracengehalt (nach Höchst, s. S. 116) auch den Gehalt an Carbazol (s. S. 122), da dieser von großem Einfluß bei der Verarbeitung des Rohanthracens auf Handelsprodukt ist.

8. Phenol-Kresol. Da die Kokereiteere nur geringe Mengen Phenol und Kresol enthalten — ca. 0,5 bzw. 1—1,3% —, so muß für deren Bestimmung eine größere Menge Teer in Arbeit genommen werden. 10 kg des gut durchgemischten Teeres werden aus einer entsprechenden Kupferblase bis auf 240° abdestilliert. Die erhaltene Fraktion, inkl. des Wassers, wird mit dem gleichen Volum Benzol verdünnt und mit 10proz. Natronlauge erschöpfend ausgelaugt. Hierfür haben sich Glaswäscher nach Abb. 12 mit elektrisch angetriebenem Rührer gut bewährt; dieselben sollen so gewählt werden, daß der

[56]) Br. Chem. 20, 201 (1939).

ganze Auslaugeprozeß in einer Operation durchgeführt werden kann. Vor dem Auslaugen wird in einem aliquoten Teil der Fraktion —240 eine Bestimmung der sauren Öle gemacht, auf Grund derer die notwendige Menge an NaOH inkl. eines 25proz. Überschusses berechnet wird. (Durchschnittliches Molekulargewicht der sauren Öle = 100.)

Die erhaltene Karbolnatronlauge läßt man gut absitzen, zieht ab und destilliert aus einem Glaskolben mit Wasserdampf die in ihr gelösten Pyridinbasen und die Neutralöle ab; der Kolbeninhalt wird gleichzeitig durch einen unterstellten Brenner erhitzt. Sobald das Destillat klar übergeht und nicht mehr nach Pyridin riecht, wird die Destillation abgebrochen, der Kolbeninhalt wird vorsichtig abgekühlt und unter Rühren mit 50proz. Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Karbolsäure wird in einem Scheidetrichter absitzen gelassen; die Sulfatlauge wird abgezogen, in einen anderen Scheidetrichter gegeben und dreimal mit je 400 ccm Benzol ausgeschüttelt; dies ist unbedingt nötig, da die Sulfatlauge ziemlich viel saure Öle, besonders aber Phenol, enthält. Die benzolischen Lösungen werden zu der Rohkarbolsäure gegeben; das Ganze wird gut durchgemischt und absitzen gelassen, wobei sich noch etwas Wasser ausscheidet.

Das Abdestillieren des Benzols geschieht aus einem mit Tropftrichter und Doppelhalskolonne (Abb. 13) versehenen Kupferkolben, dessen Größe der Menge der zu erwartenden Rohsäure angepaßt wird. Die benzolische Lösung wird durch den Tropftrichter (Inhalt 200 ccm) einlaufen gelassen, während das Thermometer sich in dem Halsteil B befindet. Dann wird angeheizt und langsam destilliert. Das übergehende Benzol wird in einem graduierten Meßzylinder aufgefangen. In dem Maße, wie das Benzol abdestilliert, läßt man neue Lösung zutropfen und reguliert die Destillation so, daß die Temperatur 85° nicht überschreitet; auf diese Weise kann fast alles Benzol überdestilliert werden, ohne daß nennenswerte Mengen Phenol bzw. Kresol mit übergehen. Nachdem die ganze Benzol-Karbolsäure-Lösung zutropfen gelassen wurde, unterbricht man durch Kleindrehen der Flamme die Destillation, nimmt das Thermometer aus B weg, ersetzt es durch einen vorbereiteten Kork, entfernt von A den Tropftrichter und ersetzt ihn durch das Thermometer, dessen Kugel sich in der unteren Hälfte der Kolonne befinden soll. Man destilliert dann langsam weiter, bis das Thermometer 100° zeigt; auch hierbei gehen noch keine Phenole verloren. Das von jetzt ab übergehende Benzol fängt man getrennt auf; die Temperatur wird langsam gesteigert; in gleichem Tempo wird das Thermometer hochgezogen, bis die Kugel sich

in der Erweiterung der Kolonne befindet. Die Temperatur steigt jetzt sehr rasch; ist der Punkt 175° erreicht, so wird die Destillation abgebrochen. Der Rückstand wird als Rohsäure wasserfrei ausgewogen.

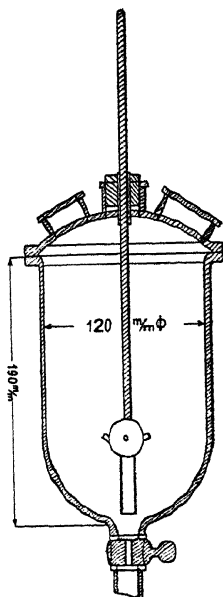



Abb. 12. Glasagitator

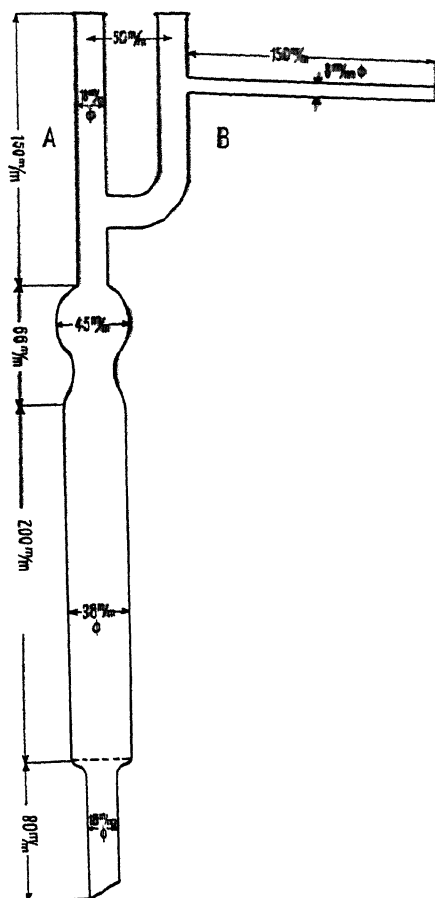



Abb. 13. Perlkolonne mit Doppelhals

Der Kühler wird mit wenig Benzol ausgewaschen, welches zu dem über 100° übergegangenen Benzol hinzugegeben wird; durch Ausschütteln mit Lauge wird im Benzol eine Bestimmung der sauren Öle gemacht, wobei bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr als 3—4 ccm gefunden werden; diese werden mit $^2/_3$ als Phenol, mit $^1/_3$ als Kresol in die Schlußrechnung eingesetzt.

Die Rohsäure wird jetzt durch eine Perlkolonne bis 210° fraktioniert; diese Fraktion wird als Phenol-Kresol-Fraktion betrachtet.

a) Bestimmung des Phenols. Die Phenol-Kresol-Fraktion wird einer langsamen Destillation an der vom Deutschen Benzolverband für die Untersuchung von Rohbenzol vorgeschlagenen (D.B.V.-) Kolonne (s. S. 176) unterworfen, wobei als Phenolfraktion eine Fraktion bis 200° aufgefangen wird. 3—5 g dieser Fraktion werden mit 5—7 g Reinphenol (Erst.-Punkt 40,5°) in gleichem Wägegläschen auf 0,001 g genau abgewogen und zusammengeschmolzen; aus dem Erst.-Punkt dieser Mischung (Best. s. S. 143) ergibt sich der Gehalt an Phenol in derselben nach der Beziehung:

$$\% \text{ Phenol} = 1{,}7 \cdot \text{Erst.-Punkt} + 31$$ [57]).

Der so gefundene Wert erlaubt die Berechnung des Phenolgehaltes in der Fraktion —200 und damit im Rohteer selbst.

Beispiel:

angewandt Rohteer	10 000 g
erhalten Fr. —240°	1205 g
entwässerte Rohsäure	174 g
Phenol-Kresol im abdest. Benzol über 100°	3,5 g
Phenol-Kresol-Fraktion —210°	134 g
Fraktion —200°	89 g
eingewogen: Fr. —200°	3,249 g
Reinphenol	8,034 g
Erst.Pkt. der Mischung	31,3°
Phenolgehalt der Mischung	9,500 g
ab zugesetztes Phenol	8,034 g
Phenol in 3,249 g der Fr. —200°	1,466 g
Phenol in % der Fr. —200°	45,2 %
Phenol in g in Fr. —200°	40,2 g
Phenol im abdest. Benzol	2,4 g
Phenol insgesamt	42,6 g
Phenol im Teer	0,43 %

b) Kresol. Die Menge des Kresols ergibt sich aus der Differenz Fraktion —210°-Phenol; im vorliegenden Beispiel:

Fr. —210°	134 g
ab Phenol	40,2 g
zuzüglich Korrektur aus abdest. Benzol	1,1 g
insgesamt Kresol	94,9 g
Kresol im Teer	0,95 %

Korrektur der erhaltenen Resultate. Bevor die Fraktion —200° als eigentliche Phenolfraktion erhalten wird, sind 2 Destillationen zu machen: Destillation der Rohsäure —210° und Destillation bis 200; bei jeder dieser Destillationen entsteht ein Destillationsverlust, der in der Hauptsache aus dem jeweilig höher siedenden Fraktionsanteil besteht, da er hauptsächlich von dem in der Perlkolonne verbleibenden Rückstand gebildet wird. Bei sorgfältiger Destillation braucht der Verlust bei einer Operation nicht größer als 5—6 g zu sein, von denen ca. 4 g als Rückstand in der Kolonne zu betrachten sind. Die Differenz: wirklicher Destillationsverlust —4 g ist

[57]) Ang. Chem. 30, 76 (1917). Obige Gleichung wurde auf Grund einer von Raschig angegebenen Tabelle aufgestellt.

also nach jeder Destillation zu der erhaltenen Fraktion hinzuzurechnen. In dem obigen Beispiel sind als korrigierte Ausbeuten einzusetzen:

Phenol-Kresol-Fraktion . . . . 136 g
Fr. —200° . . . . 91 g

Die korrigierten Gehalte im Rohteer sind dann:

Phenol . . . . 0,44 %
Kresol . . . . 0,96 %

Es muß hier hervorgehoben werden, daß die so bestimmten Gehalte an Phenol und an Kresol, ebenso wie an Naphthalin und an Anthracen, nicht mit den im Betrieb tatsächlich erhaltenen oder möglichen Ausbeuten übereinstimmen müssen, da diese von den Betriebsverhältnissen abhängig sind. Was z. B. das Phenol anbelangt, so werden die tatsächlichen Ausbeuten immer niedriger sein als der im Lab. festgestellte Gehalt, da schon mit dem Ammoniakwasser ein Teil des Phenols verlorengeht.

9. Basen. Eine Basenbestimmung im Rohteer kann im Destillat —360° (s. S. 75) oder auch in einzelnen Fraktionen durchgeführt werden; die Ausführung ist ähnlich wie bei der Bestimmung der sauren Öle, indem man mit 50proz. Schwefelsäure statt mit Natronlauge ausschüttelt und die Volumzunahme der Säure bestimmt (siehe S. 76). Nachdem jedoch die wertvollen Pyridinbasen nur einen Teil der Gesamtbasen ausmachen, sagt eine derartige Bestimmung nicht viel. Will man feststellen, wieviel Denaturierungspyridin in einem gegebenen Rohteer enthalten ist, so ist der sicherste Weg der einer Bestimmung in Substanz, wobei man bei einem ungefähren Gehalt von 0,1% mindestens 50 kg Teer in Arbeit nehmen muß.

Um alle Pyrindinbasen zu erfassen, genügt es, eine Fraktion —240° abzudestillieren. Diese muß erst entsäuert werden, da sonst die Basen nicht quantitativ von der Säure aufgenommen werden, indem Phenol und Pyridin zum Teil schwer zerlegbare Additionsverbindungen bilden.

Die erhaltene Fraktion —240° wird mit Benzol verdünnt und anteilweise mit 10proz. Natronlauge behandelt; bei jeder Operation muß ein etwa 25proz. Überschuß an Lauge vorhanden sein. Die gesammelten Karbolnatronlaugen werden mit Wasserdampf destilliert; das pyridinhaltige Destillat wird sofort an Schwefelsäure gebunden. Das entsäuerte Öl wird dann mit 25proz. Schwefelsäure entbast. Die sauren Lösungen werden zusammengegossen und konzentriert — es ist von Anfang an darauf zu achten, daß unnötig große Mengen Säure vermieden werden; bei gut wirkendem Rührwerk (Saugrührer, s. S. 79) genügt ein 20proz. Überschuß, um bei 1—2 Stunden Rührdauer vollständige Entbasung zu erreichen.

Die Sulfatlauge wird gut abgekühlt und langsam unter dauern-

dem Rühren und Kühlen mit Natronlauge (1,4) stark alkalisch gemacht, wobei sich der größte Teil der Basen abscheidet. Nach gutem Absitzen wird die Hauptmenge der wäßrigen Lösung abgehebert; der Rest mit den ausgeschiedenen Basen wird in einen nicht unnötig großen Scheidetrichter gegeben und absitzen gelassen. Das Gefäß, in welchem die Abscheidung vorgenommen wurde, wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, die zu der alkalischen Lösung gegeben wird, mit welcher auch das inzwischen abgezogene Restwasser vereinigt wurde; die gesammelten wäßrigen Lösungen, die stark alkalisch sein müssen, werden jetzt durch eine D.B.V.-Perlkolonne destilliert, bis keine Basen in nennenswerter Menge mehr übergehen. Das Destillat wird mit festem KOH stark alkalisch gemacht, wobei sich ein Teil der gelösten Basen abscheidet. Diese werden abgetrennt und zu der Hauptmenge hinzugegeben; die wäßrige Lösung wird ein zweites Mal destilliert. Dieses Destillat wird vorderhand auf die Seite gestellt. Die vereinigten Basen werden über festem KOH unter öfterem Umschütteln stehengelassen, bis sich kein weiteres Wasser ausscheidet. Dieses Wasser wird abgezogen, zu dem letzten Destillat gegeben und erneut destilliert; das Destillat wird alkalisch gemacht, die abgeschiedenen Basen werden zu der Hauptmenge gegeben, die wäßrige Lösung wird ein letztes Mal destilliert. In dem bei der Schlußdestillation erhaltenen Destillat wird jetzt mit n/1 Schwefelsäure die Menge der Basen ermittelt; bei dem durchschnittlichen Molekulargewicht 100 entspricht 1 ccm n/1 H_2SO_4 0,1 g Basen; die so gefundene Menge wird zu dem Denaturierungspyridin hinzugerechnet.

Die wasserfreien Basen werden jetzt langsam an einer D.B.V.-Kolonne destilliert — 1 Tropfen pro Sekunde —, wobei eine Fraktion —200° abgenommen wird. (Auch hier wird mit einem Destillationsverlust von 4 g als Rückstand in der Kolonne gerechnet.) Diese Fraktion wird als Pyridinbasen — Denaturierungspyridin und Schwerpyridin — gerechnet. Für die Bestimmung des Denaturierungspyridins wird sie erneut an einem kleinen Golodetz-Birektifikator (siehe Abb. S. 158) destilliert, wobei eine Fraktion —165° als Denaturierungsbasen abgenommen wird; bei der geringen Menge an Basen, die hierbei erhalten werden, kann eine derartige Bestimmung nur als eine angenäherte gelten.

10. Für die eingehende Beurteilung eines Teeres ist die Destillation auf Öl und Pech durch eine fraktionierte Destillation zu ergänzen, bei welcher das Destillat in mehrere Fraktionen unterteilt wird. Die in Arbeit zu nehmende Menge ist derart zu wäh-

len, daß von allen Fraktionen soviel Material erhalten wird, als zur Durchführung der notwendigen Bestimmungen gebraucht wird. Als Fraktionen können hierbei abgenommen werden:

Fraktion		
	—180°	Leichtöl
	180—240°	Mittelöl
	240—280°	Schweröl
	280—360°	Anthracenöl[58])

(Alle Temperaturen korrigiert und auf 760 mm bezogen.) Die einzelnen Fraktionen werden dann auf spezifisches Gewicht, Siedeanalyse, saure Öle, Basen, Naphthalin, Anthracen usw. untersucht. Wird hierbei auf die weitere Untersuchung des Leichtöles wegen seiner geringen Menge verzichtet, so wird im allgemeinen eine Menge von 5 kg Rohteer ausreichen.

13. **Unterscheidung des Kokereiteeres von anderen Steinkohlenteeren.** Als ein rein aromatischer Hochtemperaturteer steht der Kokereiteer am Ende einer Reihe, die mit dem stark paraffinischen, durch Extraktion gewinnbaren Bitumen der Kohle beginnt und deren Zwischenglieder die verschiedenen paraffinisch-aromatischen Tieftemperaturteere (Generatorteere) bilden. Dem Kokereiteer ist im Prinzip der in den Gasanstalten anfallende Horizontalteer gleichzustellen, während der in Vertikalöfen erzeugte Teer schon nennenswerte Mengen nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe enthält. Ein weiteres Kennzeichen des Kokereiteeres ist die Zusammensetzung seiner Kohlenwasserstoffe. Während bei den Tieftemperaturteeren auch bei den Aromaten solche mit längerer Seitenkette in größerer Menge vorkommen, zeigt der Kokereiteer in der Hauptsache die Grundstoffe der verschiedenen aromatischen Reihen, Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, und deren Homologe mit kurzen Seitenketten, mit einer oder mehreren Methylgruppen. In den typischen Tieftemperaturteeren, den im Laboratorium hergestellten Urteeren, können Naphthalin und Anthracen mehr oder weniger fehlen, dagegen sind gerade diese Substanzen kennzeichnend für die Hochtemperaturteere. Große Unterschiede finden sich ferner bei den verschiedenen Teeren in bezug auf ihren Gehalt an sauren Ölen; von diesen finden wir bedeutend weniger bei den Hoch- als bei den Tieftemperaturteeren. Natürlich kommen in der Praxis mannigfache Übergänge vor; die eingehende Schilderung der einzelnen Typen hätte einen Platz in einem Werke, das die Steinkohlenteere überhaupt behandelte. Zwecks Orientierung seien drei typische Teere nebeneinandergestellt: ein Kokereiteer, ein Vertikalofenteer und ein Tieftempe-

[58]) s. Anm.[1]) zu Tab. S. 84.

raturteer. (Die in Tab. 36 enthaltenen Angaben beziehen sich auf wasserfreien Teer.)

Tabelle 36

	Kokereiteer	Vertikalofenteer	Tieftemper.-teer
		%	
d^{20}	1,158	1,080	1,040
Unlöslich in Benzol	5,3	1,1	—
Elementaranalyse (aschefrei) C	90,5	87,4	82,3
„ „ H	5,7	8,0	9,1
„ „ N	0,8	0,4	0,6
„ „ S	0,8	0,7	0,3
Differenz = 0	—	3,5	7,7
Ausbeuten bei der Destillation:			
Leichtöl —180°	0,6	4,6	0,6
Mittelöl —240°	10,7	17,6	11,6
Schweröl —280°	10,4	9,8	18,6
Anthracenöl [1])	20,5	18,7	27,0
Pech (Erw.-Pkt. 70°)	55,8	47,3	40,2
Destillationsverlust	2,0	2,0	2,0
a) Leichtöl und Mittelöl (—240°)			
d^{20}	1,020	0,973	0,967
saure Öle	25	36	48
Preßnaphthalin [2])	31,4	0	0
Unlöslich in Dimethylsulfat [3])	0	38	32
b) Schweröl (—280°)			
d^{20}	1,056	1,003	0,990
saure Öle	10	34	48
Preßnaphthalin	30,4	0	0
Unlöslich in Dimethylsulfat	0	9	35
c) Anthracenöl (— Pech)			
d^{20}	1,097	1,034	0,978
saure Öle	8	24	40
Preßanthracen	20,4	—	—
Paraffin	—	vorhanden	10
Unlöslich in Dimethylsulfat	0	13	28
d) Pech			
„	1,269	1,210	1,211
Erw.-Pkt.	70°	68,5°	69,5°
Koksausbeute nach Muck	34,1	23,0	
Unlöslich in Benzol	24,5	18,0	
Elementaranalyse (aschefrei) C	93,4	89,9	89,2
H	4,7	6,4	6,1
N	1,0	1,0	1,2
S	0,6	0,4	0,4
Differenz = 0	0,3	2,3	3,1

[1]) Für die Schlußtemperatur der dem Anthracenöl entsprechenden Fraktion kann nicht eine allgemein gültige Temperatur festgelegt werden; sie ist abhängig von dem betreffenden Teer und dem Erw.-Pkt. des Peches.

[2]) Durch Abkühlen auf 0°, Nutschen und Pressen bestimmt.

[3]) Die Bestimmung der in Dimethylsulfat unlöslichen Anteile wurde nach vorheriger Entfernung der sauren und basischen Bestandteile vorgenommen; die erhaltenen Resultate wurden auf das ursprüngliche Öl umgerechnet.

IV. Fertigprodukte

Die bei der primären Destillation anfallenden Produkte sind, mit Ausnahme des Peches, im allgemeinen noch keine Handelsprodukte. Die Aufarbeitung der verschiedenen Fraktionen zeigt im Einzelfalle natürlich manche Abweichung: der schematische Gang in seinem grundsätzlichen Ablauf wird bei den einzelnen Produkten in Schaubildern gezeigt; der Zusammenhang bestimmter Handelsprodukte mit den einzelnen Fraktionen ist aus dem Schema Abb. 14 ersichtlich.

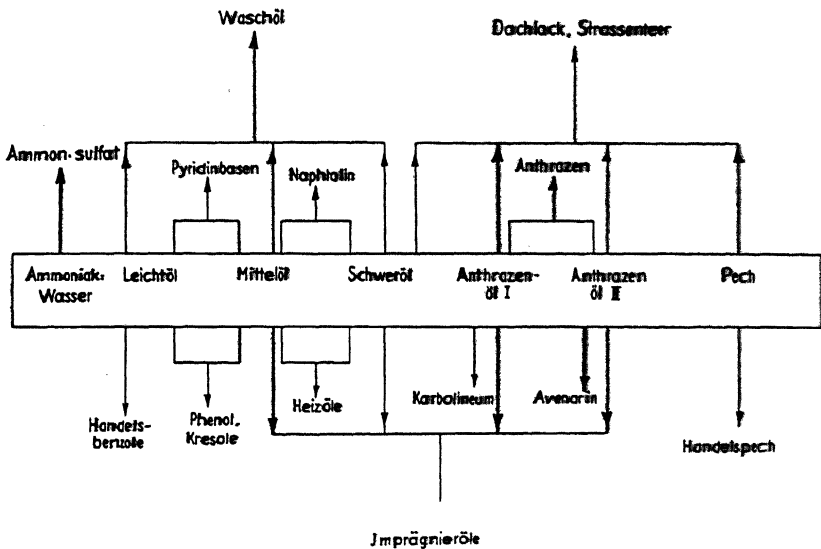



Abb. 14. Handelsprodukte aus dem Kokereiteer

A. Pech

Nach dem Erweichungspunkt unterscheidet man drei Sorten von Handelspech: Weichpech, mit einem Erweichungspunkt bis ca. 60°, mittelhartes Pech oder Brikettpech, Erweichungspunkt 60—75°, und Hartpech, Erweichungspunkt über 75°.

Bei der diskontinuierlichen Destillation kann das Pech direkt bei der Destillation auf den gewünschten Erweichungspunkt eingestellt werden; arbeitet man auf Weichpech, so wird die Destillation eben früher abgebrochen, während beim Arbeiten auf Hartpech mehr Öl abgetrieben wird. Bei der kontinuierlichen Destillation, die ja ein möglichst gleichmäßiger Dauerbetrieb sein soll, ist es vorteilhafter, auf ein Pech von ca. 70° Erweichungspunkt zu arbeiten und dies, je

nach Bedarf, mit Öl auf einen niedrigeren Erweichungspunkt einzustellen oder durch Blasen mit Luft in der Wärme auf einen höheren Erweichungspunkt zu bringen.

Die Hauptmenge des Peches findet Verwendung als mittelhartes Pech bei der Herstellung von Kohlebriketts. Das fertige Brikettpech wird meistens in Pechgruben, die sog. Pechteiche, abgelassen, in denen es erstarrt und aus denen es nach Bedarf ausgehackt wird. Dort, wo ein rascher und regelmäßiger Absatz gegeben ist, hat man besondere Kühlhallen gebaut; das flüssige Pech wird in zahlreiche Kühlpfannen laufen gelassen, in denen es rasch erstarrt. Ist die Brikettfabrik nicht allzu weit von der Teerdestillation entfernt, so kann das Pech in flüssigem Zustande in wärmeisoliertem Wagen bis zur Verbrauchsstätte gebracht werden.

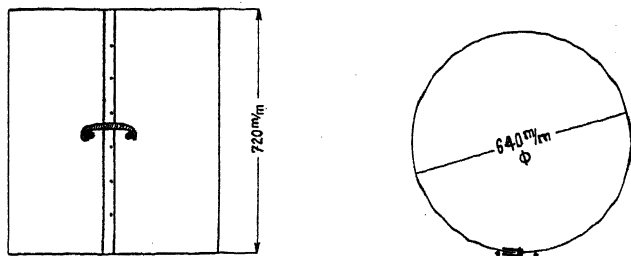



Abb. 15. Blockpechform

Weitere Mengen von Pech finden Verwendung bei der Herstellung von Dachpappe, Straßenteeren, als Bindemittel bei der Herstellung von Korkisolationen, als Eisenlack usw. Als Blockpech wird ein in besonderen Formen (Abb. 15) abgegossenes Pech bezeichnet, das von Fall zu Fall auf Bestellung erzeugt wird.

Untersuchung:

1. Probenahme. In erster Linie ist dafür zu sorgen, daß ein einwandfrei gezogenes Durchschnittsmuster erhalten wird, da nur dann eine Übereinstimmung der Befunde von Käufer und Verkäufer erwartet werden kann.

Bei Teichbetrieb wird das fertige Pech nach teilweisem Abkühlen in den Pechretorten in die sog. Pechteiche gelassen, aus denen es nach Bedarf ausgehackt wird; im Querschnitt eines solchen Teiches sind die einzelnen Chargen zu erkennen; untersucht man jetzt Proben, die in verschiedener Höhe eines Querschnittes genommen wurden, so kann man unter Umständen beträchtlich auseinander liegende Erw.-Punkte finden. Derartige Unter-

schiede können natürlich nur bei diskontinuierlich betriebener Blasendestillation auftreten; bei der kontinuierlichen Destillation ist der Erw.-Punkt des erhaltenen Peches viel gleichmäßiger.

Beim Probenehmen aus einem Wagen genügt es deshalb nicht immer, einige Brocken zu sammeln und diese als ein „repräsentatives Muster" zu betrachten. Vielmehr ist so vorzugehen, daß beim Beladen oder Entladen des Wagens in regelmäßigen Abständen Probe genommen wird, und zwar bei einem 15-t-Wagen mindestens 50 kg, die an Ort und Stelle auf einer Eisenplatte gebrochen, durchgeschaufelt und auf etwa 3 kg reduziert werden; diese Probe wird am besten in einer Kugelmühle gemahlen; das erhaltene Pulver wird auf 3 Flaschen zu je 500 g verteilt.

Bei einem angefahrenen Teich kann man auch Probe während des Aushackens nehmen, muß aber darauf bedacht sein, daß diese Probenahme an möglichst vielen Stellen und über den ganzen Querschnitt von oben nach unten erfolgt.

Beim Blockpech empfiehlt es sich, die Probe während des Abgießens der Blöcke zu nehmen; auch bei den fertigen Blöcken können Unterschiede von mehreren Grad vorkommen. Diese haben ihre Ursache teilweise in einer geringen Entmischung, die beim Stehen des Peches in den Pechretorten eintritt, teils darin, daß die letzteren nicht immer vollständig abgelassen werden, und so etwas Pech aus einer vorhergehenden Operation in ihnen zurückbleibt. Da Blockpech meistens nur auf besondere Bestellung erzeugt wird, ist der Erw.-Punkt zweier aufeinanderfolgender Partien manchmal recht verschieden.

Wird die Probe beim Ablassen des Peches selbst, also in flüssigem Zustand genommen, so muß sie in einem Gefäß aufgefangen werden, das gegen zu rasche Wärmeabgabe isoliert ist und das sofort verschlossen werden muß. Die Probe soll noch flüssig zur Untersuchung kommen, so daß es nicht notwendig ist, sie noch einmal aufzuschmelzen. Das Auffangen der Probe auf einer flachen Schale ist durchaus unstatthaft; bevor die Probe zur Untersuchung kommt, verdampft ein Teil des im Pech enthaltenen Öles, weswegen der Erw.-Punkt dann zu hoch gefunden wird. (Bei diesbezüglichen Versuchen wurden Unterschiede bis zu 5° gefunden.)

2. Erweichungspunkt. Als Erweichungspunkt bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher das Pech unter bestimmten Bedingungen soweit plastisch wird, daß es einem bestimmten Druck nachgibt. Diese Bestimmungsgröße ist demnach eine rein konventionelle; übereinstimmende Werte können deshalb auch nur bei genauester Beobachtung aller festgelegten Bedingungen erhalten werden. Des weiteren ergibt sich daraus, daß man nicht von einer Genauigkeit der Resultate sprechen kann in dem Sinne, den dieser Ausdruck in der analytischen Chemie hat, sondern nur von einer Reproduzierbarkeit der Resultate bei wiederholter Ausführung.

Die Bestimmung des Erweichungspunktes erfolgt meistens nach

einer von Krämer-Sarnow herrührenden Methode, die hier als Normalmethode beschrieben sein soll.

Ca. 100 g der Durchschnittsprobe werden in einem mit Ausguß versehenen Kupfergefäß aufgeschmolzen und gut durchgerührt. Allzu langes Schmelzen und zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden; für

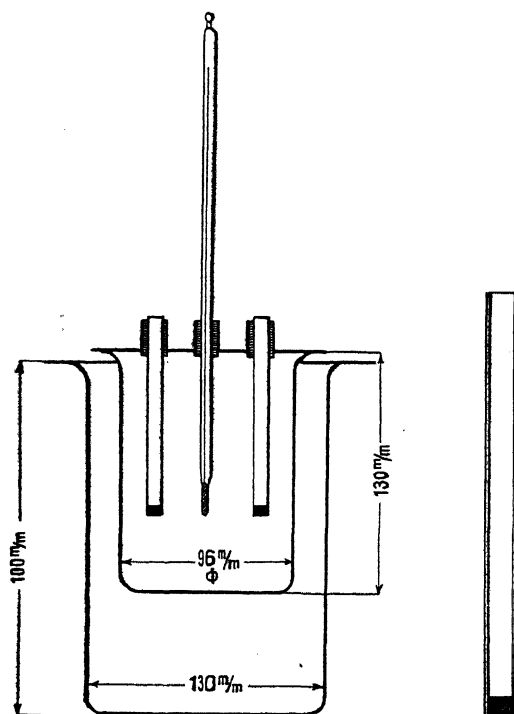



Abb. 16. Apparatur für die Bestimmung des Erweichungspunktes nach Krämer-Sarnow

das Aufschmelzen empfiehlt sich ein kleiner elektrischer Ofen, dessen Heizkörper so berechnet wird, daß eine bestimmte Temperatur nicht überschritten wird. Das dünnflüssige Pech wird dann langsam in das vorbereitete Pechröhrchen gegossen. Dieses besteht aus einem an beiden Enden planparallel geschliffenen Glasrohr und einem ebenfalls abgeschliffenen, hierzu passenden Glasstab (Abb. 16). Beide werden ineinandergesteckt, in der Art, daß am oberen Ende des Glasrohres ein leerer Raum von 5 mm Höhe bleibt, der genau mit einer Meßlehre eingestellt wird (Abb. 17). Nach dem Erkalten des Peches wird die obere

Kuppe mit einem warmen Messer abgeschnitten, ebenso wird etwa an den Seiten anhaftendes Pech entfernt. Mit Hilfe eines Meßgefäßes (Abb. 18) werden jetzt genau 5 g Quecksilber abgemessen und auf das Pech gegeben. Das so vorbereitete Proberohr wird in einen Kork eingezogen und in ein Wasserbad eingehängt. Das Wasserbad besteht aus zwei ineinandergehängten Bechergläsern, die mit einer Kupferplatte abgedeckt sind, welche ein zentrales Loch und vier hierzu symmetrisch angeordnete Löcher aufweist. In dem zentralen Loch wird mittels Kork

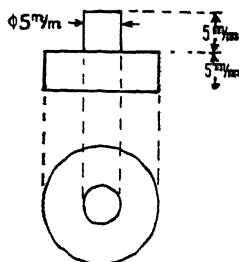



Abb. 17. Meßlehre

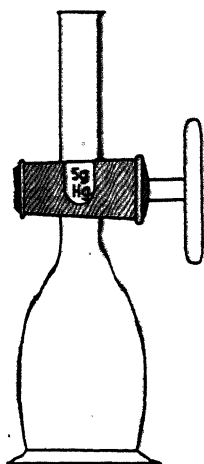



Abb. 18. Quecksilbermeßgefäß

ein bis ca. 150 ° reichendes Thermometer befestigt, in die übrigen Löcher werden die vorbereiteten Proberohre eingesteckt; die Quecksilberkugel des Thermometers soll sich in gleicher Höhe mit dem Pechpropfen befinden. Vor dem Einsetzen der Proberöhrchen wird die Temperatur des inneren Wasserbades so eingestellt, daß sie etwa 20° unter derjenigen des erwarteten Erweichungspunktes liegt; die weitere Steigerung soll 1° pro Minute betragen. Als Erweichungspunkt wird diejenige Temperatur angegeben, bei welcher das Quecksilber durch das Pech durchbricht; es sollen wenigstens drei Proben gleichzeitig angesetzt werden, aus deren Ergebnissen das Mittel genommen wird. Die Abweichungen eines solchen Mittelwertes von den Einzelwerten betragen bei Pechen von etwa 70° Erweichungspunkt rund $\pm$ 1°.

Die ursprüngliche Methode von Krämer-Sarnow ist in den letzten Jahren Gegenstand vielfacher Abänderungsvorschläge gewe-

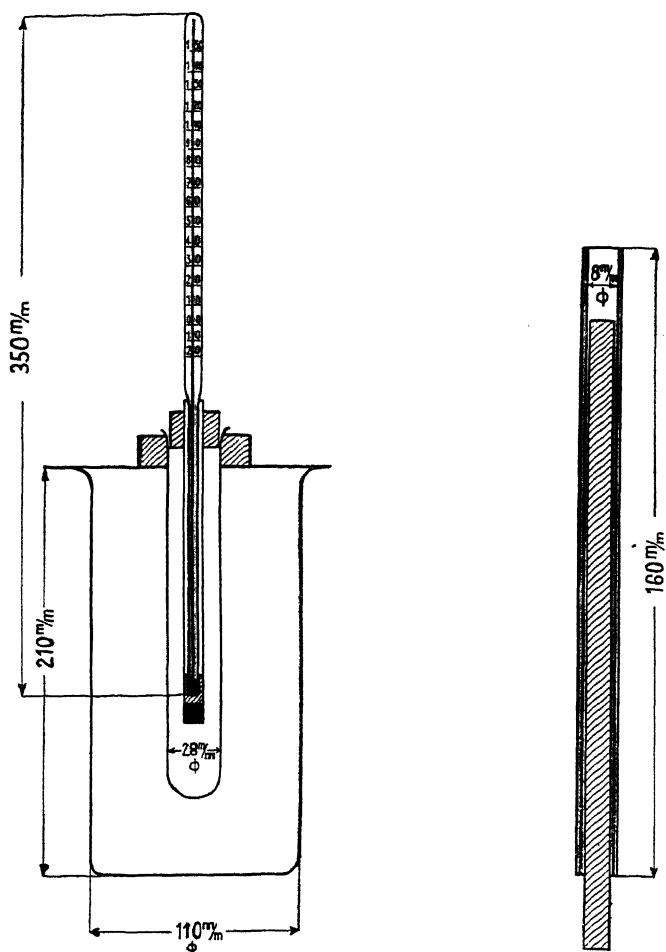



Abb. 19. Apparatur zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech nach Wendriner

sen[59]), deren Zweckmäßigkeit dem Verf. zweifelhaft erscheint; auf Grund langjähriger Erfahrung wird empfohlen, dieselbe in der ursprünglichen Fassung ihrer Autoren beizubehalten.

Die Forderung nach einer gleichmäßigen Steigerung der Temperatur kann als eine Erschwernis des Arbeitens nach K r ä m e r - S a r n o w betrachtet werden. Aus diesem Grunde hat W e n d r i n e r[60]) eine Abänderung vorgeschlagen, die besonders für Betriebslaborato-

[59]) Br. Chem. 7, 218 (1926); Ang. Chem. 42, 263 (1929).
[60]) Ang. Chem. 18, 622 (1905).

rien geeignet ist und auch in der Hand der üblichen Hilfskräfte gut übereinstimmende Resultate ergibt. Die Zusammenstellung der Apparatur und die Dimensionen der einzelnen Teile ergeben sich aus Abb. 19.

Die Füllung des Proberöhrchens geschieht ähnlich wie bei Krämer-Sarnow, mit dem Unterschied, daß eine Pechschicht von 10 mm eingefüllt und mit 10 g Hg belastet wird. Das Thermometer hat einen besonders dünnen Stiel und wird mittels eines Stückchens Gummischlauch so in dem Proberöhrchen befestigt, daß das Quecksilbergefäß in das Quecksilber eintaucht. Für jede Bestimmung werden 3 Röhrchen vorbereitet; eine Bestimmung zerfällt in Vorprobe und Nachprobe.

Vorprobe. In das als Wasserbad dienende Becherglas wird 1 Liter Wasser eingemessen, zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Eine der vorbereiteten Proben wird dann in das als Luftbad dienende Reagensglas eingesetzt und mit diesem in das Wasserbad eingehängt (mit Bleiring beschweren). Die Temperatur, bei welcher das Quecksilber durch das Pech durchbricht, wird als vorläufiger Erweichungspunkt notiert.

Nachprobe. Die zweite und dritte Probe werden jetzt jede in ein frisches Reagensglas eingesetzt und in ein Wasserbad eingehängt, dessen Temperatur 10° über dem in der Vorprobe gefundenen Erweichungspunkt liegt. Als wirklicher Erweichungspunkt wird das Mittel der beiden Temperaturen genommen, bei denen das Quecksilber durch das Pech durchbricht; bei Pechen von ca. 70° Erweichungspunkt liegt er um etwa 3—5° niedriger als der in der Vorprobe gefundene; bei Pechen mit höherem Erweichungspunkt ist der Unterschied kleiner. Die nach Wendriner gefundenen Werte sind um ca. 3—5° höher als die nach Krämer-Sarnow.

Für die Untersuchung laufender Betriebsproben, für deren Durchführung nur wenig Zeit zur Verfügung steht, kann die Methode durch Weglassen der Nachprobe vereinfacht werden. Die vorbereiteten Pechproben werden in ein mit konstantem Niveau versehenes Wasserbad gehängt, dessen Temperatur dauernd auf 90—95° gehalten wird. Durch eine Reihe von Versuchen werden die Unterschiede festgestellt, welche für Peche von verschiedenem Erw.-Punkt nach dieser vereinfachten Methode und der Originalmethode von Krämer-Sarnow erhalten werden. Mit Hilfe einer Kortionstabelle können die so gefundenen Werte auf Krämer-Sarnow umgerechnet werden.

Auf diese Weise kann eine Bestimmung in 8—10 Minuten durchgeführt werden; für Wagenproben und Kontrollanalysen ist natürlich immer die

Originalmethode nach Krämer-Sarnow anzuwenden, wenn nicht ausdrücklich eine andere vorgeschrieben ist.

3. Unlösliches in Benzol. Siehe Arbeitsvorschrift für die Untersuchung von Rohteer: S. 75. Einwage: 2 g des fein gepulverten Peches.

4. Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln. In den Qualitätsanforderungen, die von den verschiedenen Verbrauchern an Brikettpech gestellt werden, sind vielfach andere Lösungsmittel vorgeschrieben als Benzol: z. B. Xylol-Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Pyridinbasen usw. Extrahiert man ein und dasselbe Pech mit diesen verschiedenen Lösungsmitteln, so erhält man durchaus abweichende Resultate (s. Tab. 37).

Tabelle 37

Lösungsmittel	Rückstand %	Elementaranalyse des Rückstandes	
		C %	H %
Anthracenöl	3,0	94,2	3,3
Denat. Pyridin . . .	12,5	92,0	3,1
CS_2	16,4	92,2	3,5
Benzol	24,0	90,2	3,6
Xylol-Essigsäure . .	26,0	90,6	3,5

Daß es sich bei diesen Rückständen um verschiedene Produkte handelt, ist aus dem Gehalt an Kohlenstoff deutlich ersichtlich.

5. Verkokungsrückstand. Die Bestimmung des Verkokungsrückstands erfolgt nach Brockmann-Muck in einem mit einem durchlochten Deckel versehenen Platintiegel (Abb. 20). Der mit 1 g beschickte Tiegel wird in die 18 cm hohe Flamme eines nicht leuchtenden Bunsenbrenners eingesetzt — Entfernung vom Brennerrand 6 cm — und mit voller Flamme erhitzt, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen und die obere Seite des aufgelegten Deckels rußfrei ist.

6. Asche. Der nach 5. erhaltene Koks wird im Achatmörser fein gepulvert, in den Platintiegel zurückgegeben und auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Es empfiehlt sich nicht, die Verbrennung durch Einleiten von Sauerstoff zu beschleunigen; die hierbei auftretende Temperatur ist so hoch, daß das Eisenoxyd reduziert wird und sich mit dem Platin legieren kann, wodurch der Tiegel leidet. Bei einem Aschegehalt von 0,1% und einer Einwage von 1 g ergibt sich eine Auswage von 0,001 g; da Porzellantiegel beim Glühen auf dem Gebläse leicht um Zehntelmilligramm abnehmen, so empfiehlt sich deren Verwendung nicht.

8. Kennzeichnung eines Peches als Kokereiteerpech. Um ein vorliegendes Pech als Kokereiteerpech zu kennzeichnen, hat man eine Reihe von Merkmalen und Reaktionen zur Verfügung.

a) Geruch. Beim Erwärmen im Porzellantiegel entwickelt es einen charakteristischen Geruch, der es von Tieftemperaturpechen — Schwelteerpechen und Braunkohlenteerpechen — unterscheidet.

b) Schüttelprobe mit Natronlauge. 5g des fein zerriebenen Peches werden mit 100 ccm einer 10proz. Natronlauge auf der Schüttelmaschine 1 Stunde lang geschüttelt. Nach dem Absitzen wird die Lösung durch eine Glasnutsche filtriert. Bei reinem Kokerei-

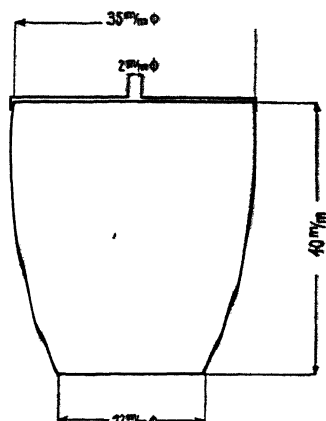



Abb. 20. Platintiegel für die Koksbestimmung nach Brockmann-Muck

teerpech ist die Lösung farblos (desgleichen bei Erdölpechen und bei Erdölasphalten), bei Braunkohlenteerpechen ist sie tiefdunkelbraun, bei Pechen aus Vertikalofenteeren schwach braun gefärbt.

c) Diazoreaktion. 2g des fein gepulverten Peches werden mit 10 ccm n/1 Natronlauge kurz aufgekocht; die Lösung wird abgekühlt, filtriert und mit frisch bereiteter Diazobenzolchloridlösung versetzt. Liegt Kokereiteerpech vor, so tritt Rotfärbung auf. Diese Reaktion beruht auf der Anwesenheit von Phenolen und phenolartigen Substanzen; da Braunkohlenteerpeche an derartigen Substanzen besonders reich sind, geben diese einen roten Niederschlag. Die phenolfreien Erdölpeche geben diese Reaktion nicht, oder doch nur in ganz schwachem Maße.

Bereitung der Diazolösung. 1g Anilin wird mit 3 ccm

HCl konz. und 6 ccm H_2O versetzt und mit einer Lösung von 1 g $NaNO_2$ in 3 ccm H_2O gegen Jodzinkstärkepapier diazotiert.

d) Sulfurierung. 20 g des fein gepulverten Peches werden mit 500 ccm Benzol übergossen und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand abfiltriert; die benzolische Lösung wird mehrere Male je 10 Minuten mit 20 ccm konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt; die Waschsäuren mit dem gebildeten Harz werden sorgfältig abgezogen. Die benzolische Lösung wird dann mit Wasser, Lauge, Wasser nachgewaschen; das Benzol wird abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenig Benzol in ein gewogenes Reagensglas (Pecheprouvette) überspült, das Benzol wird unter Erwärmen im Vakuum abgesaugt. Schon der so erhaltene Rückstand ist charakteristisch — unter der Quarzlampe fluoresziert er prachtvoll gelbgrün — und zeigt bei Kokereiteerpech Krystalle von Anthracen. Er wird mit der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure übergossen und im Ölbad bei ca. 150—160° unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab sulfuriert (2 Stunden). Nach beendeter Sulfurierung gießt man das Reaktionsprodukt in ca. 400 ccm Wasser, spült das Reagensglas mehrere Male mit Wasser nach, schüttelt die Lösung mit Äther aus, wäscht das Reagensglas ebenfalls mit Äther nach, gießt den Äther durch ein Faltenfilter und destilliert ihn schließlich auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand spült man mit wenig Benzol in eine gewogene Platinschale und dampft das Benzol auf einem Sicherheitswasserbad ab. Bei reinem Kokereiteerpech findet man höchstens Spuren von Paraffin, während Braunkohlenteerpeche, und noch mehr Erdölpeche, größere Mengen hiervon hinterlassen.

e) Für die Kennzeichnung von Kokereiteerpech kann man weiter heranziehen: das spezifische Gewicht, die Koksausbeute und die Elementaranalyse. Eine Gegenüberstellung von Zahlen, wie sie bei der Untersuchung von Kokereiteerpech, von Braunkohlenteerpech und von Vertikalofenteerpech erhalten werden, zeigt die Tab. 38.

Tabelle 38

	Pech aus		
	Kokereiteer	Vertikalofenteer	Braunkohlenteer
Erw.-Punkt	65°	70°	63°
d_4^{20}	1,265	1,211	1,125
	%	%	%
Koks	32	23,5	16
C	92,2	90,0	85,6
H	4,8	6,7	8,1
N	0,8	1,1	1,0
S	0,6	0,5	0,3
Diff. O	1,6	1,7	5,0

f) Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes schmilzt man eine Probe des Peches bei möglichst niedriger Temperatur, mischt gut

durch, gießt etwa 1—2 g in ein Pyknometer und wägt genau aus (C g). Dann füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf, stellt die Temperatur genau auf 20° ein und wägt wieder (D g). Ist das Leergewicht des Pyknometers A g und das Gewicht des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers B g, so ist

$$d^{20}_{20} = \frac{C - A}{B + C - (A + D)}$$

Die Umrechnung auf d^{20}_{4} ergibt sich nach S. 188; sie erscheint hier vielleicht überflüssig, doch sollte man sich daran gewöhnen, derartige Angaben nicht nur genau, sondern auch einheitlich zu machen.

g) Was die Elementaranalyse anbelangt, so erfolgt die Bestimmung von Kohlenstoff und von Wasserstoff in der für schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen vorgeschriebenen Weise. Bei dem hohen Gehalt an Kohlenstoff und dem niedrigen Gehalt an Wasserstoff empfiehlt es sich, bei genauen Bestimmungen 2 getrennte Analysen zu machen: eine mit normaler Einwage (0,1—0,2 g) für Kohlenstoff, und eine zweite mit einer Einwage von 0,5 g für Wasserstoff. Die Bestimmung des Schwefels erfolgt am besten in der kalorimetrischen Bombe, diejenige des Stickstoffs nach Kjehldahl mit rauchender Schwefelsäure bei Zusatz von etwas $CuSO_4$-Kryst.; die Oxydation verläuft rascher, wenn man das $CuSO_4$ durch eine Messerspitze eines Gemisches von 1 Teil Se (rubr. praec.) und 2,5 Teile CuO ersetzt[61]).

B. Destillierte und präparierte Teere

Diese Produkte sind in der Hauptsache Auflösungen von Pech in höher siedenden Teerölen; ihre wichtigsten Vertreter sind: die Dachlacke, Dachpappenmassen und Straßenteere. Destilliert man bei ihrer Herstellung aus dem Teer bestimmte Fraktionen, wie Leichtöl und Mittelöl, ab, so erhält man die sog. destillierten Teere. Destilliert man den ursprünglichen Teer dagegen bis auf Pech und setzt diesem dann die erforderten Öle nachträglich zu, so erhält man die präparierten Teere; hierbei ist es nicht immer notwendig, bei der Destillation bis auf Pech zu gehen: die im Straßenbau vielfach verwendeten Anthracenölteere z. B. werden hergestellt, indem man Leichtöl, Mittelöl und Schweröl abdestilliert und zu dem verbleibenden Rückstand jetzt aus einer anderen Operation stammendes Anthracenöl bis zur geforderten Konsistenz zusetzt.

1. Dachlacke.

Der Dachlack wird benutzt zum Nachstreichen von mit Pappe eingedeckten Dächern, zum Schutz von Holz gegen Fäulnis, zur Herstellung von Dachpappenmassen usw. Die handelsübliche Einteilung in

[61]) s. Snider und Colemann, C. 1934, II, 2616.

dünnflüssige, mittelflüssige und dickflüssige Dachlacke ist ziemlich unbestimmt, die Einteilung nach dem spezifischen Gewicht nicht allgemein gültig. Dagegen würde eine Einteilung nach der Viskosität oder der Konsistenz, wie bei den Straßenteeren, genügen, um die verschiedenen Dachlacke gegeneinander abzugrenzen. Zu diesem Zwecke ist das von Mallison[62]) angegebene, als Rütgers-Viskosimeter bezeichnete einfache Instrument geeignet; natürlich darf nicht vergessen werden, daß die damit ermittelten Zahlen reine Übereinkunftszahlen sind.

1. Spezifisches Gewicht. Dünnflüssige Dachlacke können bei gewöhnlicher Temperatur gespindelt werden, dickflüssige erfordern höhere Temperaturen und damit eine besondere Apparatur. Als solche benutzt man vorteilhaft die in Abb. 21 dargestellte.

Der Teer wird in den ca. 500 ccm fassenden Zylinder B eingefüllt, welcher in das doppelwandige Gefäß A eingehängt wird, das mit Wasser gefüllt ist und als Temperaturbad dient. Dieses wird auf 70—75° gehalten. Der Teer wird mittels eines Rührers durchgerührt, bis er ebenfalls die Temperatur von 70° angenommen hat, und auf dieser Temperatur gehalten. Das spezifische Gewicht bei 20° erhält man, indem man zu dem bei 70° gefundenen Wert 0,035 hinzurechnet. Beim Ablesen der Spindel muß, wie bei undurchsichtigen Flüssigkeiten allgemein, der obere Meniskus abgelesen werden. Bei dünnflüssigen Teeren kann man die Bestimmung bei 50° durchführen; die für die Umrechnung auf 20° anzubringende Korrektur ist dann 0,021. Für genaue Bestimmungen, die jedoch nur in besonderen Fällen verlangt werden sollen, benutzt man ein Pyknometer.

2. Wasser. 500 g Dachlack werden in eine entsprechende Kupferblase eingewogen, mit 200 ccm Xylol, das mit Wasser gesättigt ist, versetzt und zum Sieden erhitzt. Das Destillat wird in einem Kühler niedergeschlagen und tropft von diesem in eine graduierte Vorlage, in welcher sich das Wasser absetzt, während der Überschuß des Xylols in die Base zurückfließt (Abb. 22). Für die Bestimmung sehr geringer Mengen Wasser nimmt man eine Vorlage, deren unterer Teil stark verengt und in 0,1 ccm geteilt ist.

3. Konsistenz. Nachdem es sich nicht um die Feststellung absoluter Viskositätswerte handelt, sondern nur Zahlen festgelegt werden sollen, welche die Begriffe: dünnflüssig, mittelflüssig, dickflüssig näher kennzeichnen, ist die Wahl des anzuwendenden Instrumentes Sache der Übereinkunft. Das von Mallison vorgeschlagene

[62]) Asphalt und Teer 31, 995 (1931).

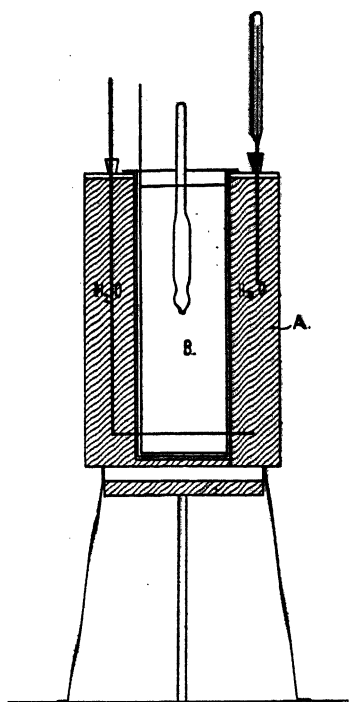



Abb. 21. Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Dachlacken

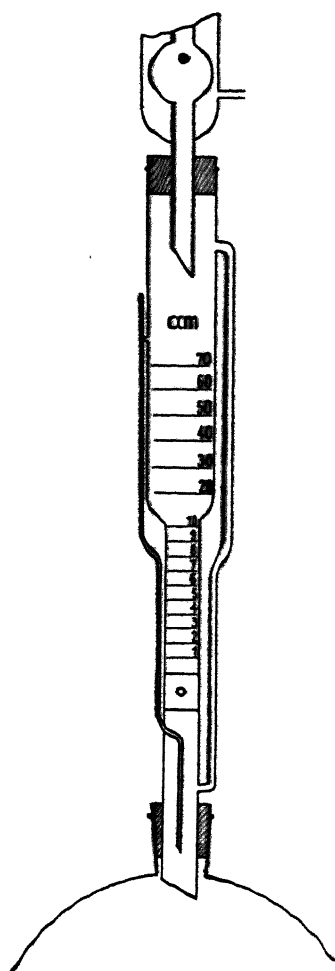



Abb. 22. Apparatur für die Bestimmung des Wassers im Dachlack

ist eine Art vereinfachtes Engler-Viskosimeter mit 4 mm Ausflußöffnung; es ist ein doppelwandiges Gefäß aus verzinktem Eisenblech, das rund 500 ccm faßt (Abb. 23). Man erwärmt den zu untersuchenden Teer auf etwa 55°, füllt dann das Gefäß bis zu einer angegebenen Marke (475 ccm), rührt um, bis die Temperatur auf 50° gefallen ist und läßt dann 300 ccm in ein untergestelltes Meßgefäß ablaufen: der Dachlack wird durch seine Auslaufszeit in sec. gekennzeichnet. Selbstverständlich kann zur Kennzeichnung der Dachlacke auch jedes andere

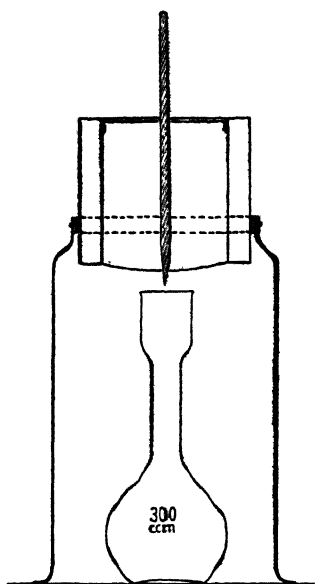



Abb. 23. Konsistenz-Prüfer nach Mallison

geeignete Instrument benutzt werden, so z. B. das Konsistometer nach Hutchinson[63]), der englische Road Tar Tester[64]) oder schließlich auch die alte Lunge'sche Teerspindel[65]); in jedem Falle erhält man natürlich andere Zahlen.

4. Destillation. In dieser Hinsicht werden an den Dachlack keine besonderen Anforderungen gestellt, außer etwa, daß er nicht allzuviel unter 200° siedende Anteile enthalten soll. Um die Menge derselben festzustellen, destilliert man 500 g aus einem Kupferkolben mit T-Stück ab, bis das im Siedeaufsatz angebrachte Thermometer 200° anzeigt.

2. Dachpappenmassen

Diese werden erzeugt durch Mischen von Pech und Dachlack. Für die Zusammensetzung der Dachpappenmassen sind in verschiedenen Ländern Normen aufgestellt worden; die diesbezüglichen Untersuchungen werden ähnlich wie bei Dachlack ausgeführt.

3. Straßenteere

Diese sind heute das wichtigste der aus Pech und Öl bestehenden Produkte; sie werden in steigendem Maße bei der Herstellung neuzeitlicher Straßendecken verwendet. Die an die verschiedenen Straßenteere gestellten Anforderungen sind in den von den einzelnen Ländern aufgestellten Normen niedergelegt, auf die verwiesen wird.

Untersuchung der Straßenteere. Die Untersuchung der Straßenteere soll hier nur insoweit behandelt werden, als es sich um aus Kokereiteer hergestellte Produkte handelt. Hierzu kommen dann eventuell noch die speziellen Prüfungen, denen ein Straßenteer unter Umständen zu unterziehen ist, und die zu den besonderen Aufgaben eines Straßenbaulaboratoriums gehören.

---

[63]) Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteeres, Bd. I, S. 1008.

[64]) s. Straßenteer, S. 99.

[65]) Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteeres, Bd. I, S. 534.

1. Spezifisches Gewicht. Wie bei Dachlack (s. S. 96).

2. Wasser. Wie bei Dachlack (s. S. 96).

3. Destillation. 1000 g der zu untersuchenden Probe werden in eine Kupferblase eingewogen und am Luftkühler abdestilliert. Der Wechsel der Vorlagen erfolgt, wenn das Thermometer die vorgeschriebenen Schnitt-Temperaturen anzeigt; bei 300° wird die Destillation abgebrochen, außer wenn die Bestimmung des Gehaltes an Pech ebenfalls durchgeführt werden soll; der Nachlauf wird zu der letzten Fraktion hinzugegeben.

Abb. 24. Englischer Straßenteer-Prüfer (British Road Tar Tester)

4. Saure Öle (Phenole). Diese werden in der Fraktion 200 bis 270° (englische Normen) bzw. in den Fraktionen 170—270° (deutsche Normen) bestimmt. Die Bestimmung erfolgt nach S. 76; für die Umrechnung auf Gew.% nimmt man hier das spezifische Gewicht der sauren Öle mit 1,07 an.

5. Naphthalin. Auch für diese Bestimmung nimmt man die Fraktionen 170—270° bezw. die Fraktion 200—270°. Nach der normengemäßen Vorschrift ist folgendermaßen vorzugehen: mindestens 100 g der zu untersuchenden Fraktion werden mit warmer Natronlauge zwecks Entfernung der sauren Öle ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der Karbolnatronlauge wird das Neutralöl auf 15° abgekühlt und ½ Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen; das ausgeschiedene Naphthalin wird abgenutscht, gepreßt und gewogen.

6. Unlösliches in Benzol s. S. 75.

7. Konsistenz. Die Bestimmung dieser für die Beurteilung eines Straßenteeres besonders wichtigen Eigenschaft erfolgt jetzt allgemein nach den englischen Vorschriften mittels des Road Tar Testers — ein modifiziertes Redwood-Viskosimeter (Abb. 24), in welchem die Ausflußzeit von 50 ccm Teer bei 30° und einer Ausflußdüse von 10 mm gemessen wird. Der zu untersuchende Teer wird auf etwa 30° vorgewärmt und bis zu einer Marke in das heizbare Viskosimeter eingefüllt, in welchem seine Temperatur dann genau auf 30° eingestellt wird. Durch Abheben des Verschlußkörpers wird er in einen untergestellten Meßzylinder ablaufen gelassen. In diesen werden vorher 20 ccm Anthracenöl gegeben, um die nachherige Reinigung zu erleichtern, dann läßt man den Teer auslaufen und bestimmt mittels Stoppuhr die Auslaufzeit von 50 ccm zwischen den Teilstrichen 25 und 75 ccm.

Für besonders dünne Teere — z. B. Kaltteere: eine Mischung von normalem Straßenteer mit einem niedrig siedenden Lösungsmittel — nimmt man eine Ausflußdüse von 4 mm Durchmesser; für dicke Teere — z. B. Makadamteere — wird die Bestimmung bei 40° ausgeführt.

4. Stahlwerksteere

Es sind dies präparierte Teere verschiedener Konsistenz, welche in der Hauptsache zur Herstellung von gebrannten Dolomitziegeln (Konverterböden und Auskleidungen) dienen. Ihre Untersuchung beschränkt sich allgemein auf die Feststellung des spezifischen Gewichtes, des Gehaltes an Wasser, der Siedeanalyse und der Koksausbeute nach den schon beschriebenen Methoden, oder nach besonderen Methoden der einzelnen Abnehmer.

5. Eisenlacke

sind Auflösungen von Pech in mehr oder weniger rasch verdunstenden Ölen, die zum Anstreichen von Eisenkonstruktionen dienen. Eine nähere chemische Untersuchung wird kaum verlangt; ihre Beurteilung erfolgt nach Verdunstungsdauer, Ausgiebigkeit, Glanz und Haftfestigkeit, und erfolgt am besten durch einen Probeanstrich. In diese Gruppe gehören auch die verschiedenen Rohranstriche — Tauchlacke — u. dgl., die bei der Herstellung geteerter Eisenrohre Verwendung finden. Es sind dies destillierte und präparierte Teere nach der Art der Dachlacke; soweit es sich um von Nutzwasser durchflossene Rohre handelt, ist darauf zu achten, daß der Anstrich an das Wasser keine Bestandteile

abgibt, welche Geruch, Aussehen und Geschmack desselben ungünstig beeinflussen. Um in jeder Hinsicht entsprechende Schutzüberzüge zu bekommen, ist es notwendig, daß der verwendete Teer jeweilig den besonderen Arbeitsbedingungen angepaßt wird; diese sind sehr verschieden, so daß sich allgemein gültige Qualitätsbedingungen nicht aufstellen lassen. Auf jeden Fall empfiehlt es sich für den Lieferanten des Teeres, sich mit den manchmal summarischen Angaben über die zu liefernde Ware von seiten des betreffenden Rohrwerkes nicht zu begnügen, sondern darauf zu bestehen, daß die zu liefernde Qualität genau fest-

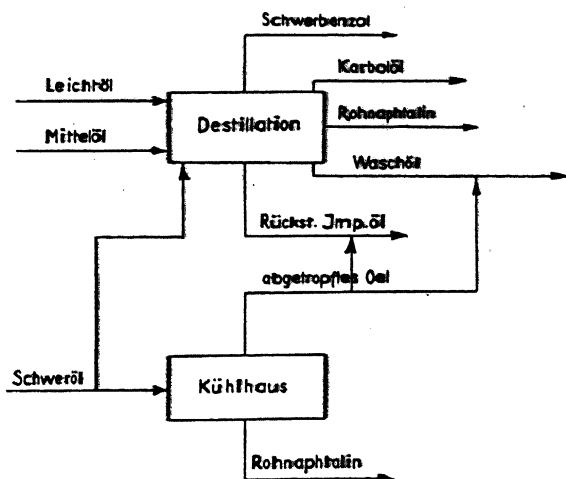



Abb. 25. Schema der Verarbeitung der rohen Teeröle I

gelegt wird, ebenso wie die Methoden, nach welchen die Untersuchung durchgeführt werden soll.

C. Teeröle

Die in diesem Kapitel beschriebenen Handelsprodukte sind allgemein Mischungen verschiedener Teerölfraktionen, die in die Hauptgruppen: Imprägnieröle, Heiz- und Treiböle, Waschöle eingeteilt werden können.

Verarbeitungsschema der rohen Teeröle Abb. 25, 26.

1. Imprägnieröle

Dasselbe besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von abgetropftem Schweröl und von filtriertem Anthracenöl, und dient dazu.

Gebrauchsholz: Eisenbahnschwellen, Telegraphenmasten usw. vor der raschen Zerstörung durch die Einwirkung der Atmosphäre, sowie vor pflanzlichen und tierischen Schädlingen zu schützen und seine Gebrauchsdauer so zu verlängern. Es besteht aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und enthält neben diesen saure Öle und Basen. Seine Wirksamkeit verdankt es jedoch nicht so sehr seinem Gehalt an Substanzen dieser beiden Gruppen, als in der Hauptsache, und besonders in bezug auf seine Dauerwirkung, seinem Aufbau aus aromatischen Kohlenwasserstoffen[66].

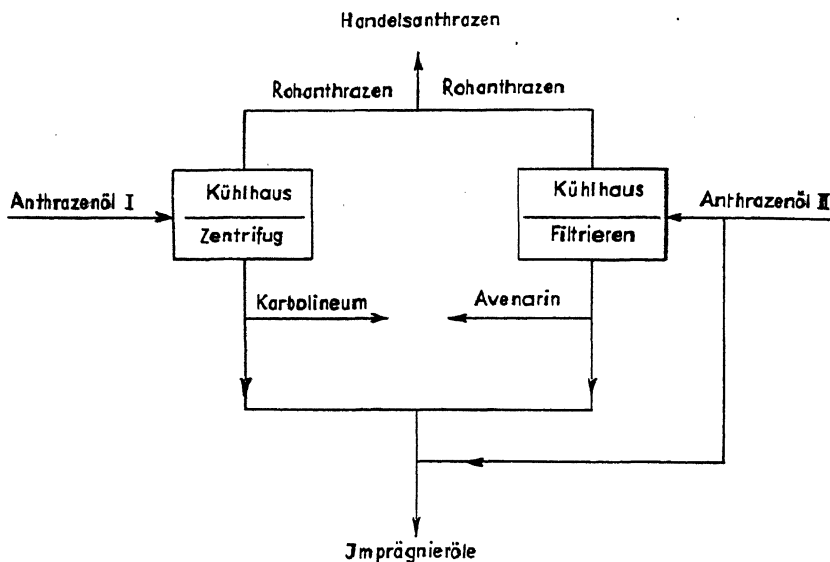



Abb. 26. Schema der Verarbeitung der rohen Teeröle II

Die Anforderungen, die in den verschiedenen Ländern von den Hauptabnehmern — Eisenbahn- und Postverwaltungen, Elektrizitätswerken — an das Imprägnieröl aus Steinkohlenteer gestellt werden, sind nicht immer die gleichen. (Englische und amerikanische Normen bestehen seit längerer Zeit; in den letzten Jahren hat man sich mit Erfolg bemüht, die vielfach voneinander abweichenden Forderungen kontinental-europäischer Verbraucher zweckmäßig zu vereinheitlichen.) In allen kontinentalen Vorschriften kommt jedoch die Bedingung vor, daß das Öl ein reines Steinkohlenteeröl sein muß. Dies in zweierlei Hinsicht: es muß ein reines Destillat und darf nicht ein

[66]) s. Bertleff, Chemiker-Ztg. 63, 438 (1939).

Gemisch aus Öl und Rohteer bzw. aus Öl und Pech sein (ein derartiges Gemisch ist allerdings in den amerikanischen Normen zugelassen). Sodann darf es keine Öle enthalten, die keine Steinkohlenteeröle sind, also keine Braunkohlenteeröle, Erdöle usw. Auch der Begriff der Steinkohlenteeröle ist nach der Richtung einzuschränken, daß es sich nur um Hochtemperaturteeröle handelt, nicht aber um Öle aus Tieftemperaturteeren; die englischen Normen lassen jedoch auch Öle aus Schwelteeren zu.

1. Probenahme. Der Versand des Imprägnieröles findet in Kesselwagen und in Tankschiffen statt. Ist das Öl infolge Ausscheidens fester Bestandteile inhomogen geworden, so muß dasselbe angewärmt werden, bis alles wieder in Lösung gegangen ist. Bei wasserhaltigem Öl sind dieselben Vorsichtsmaßnahmen zu beobachten wie bei der Probenahme von Rohteer.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht d_{20}^{20} eines Imprägnieröles aus einem rein aromatischen Kokereiteer liegt etwa bei 1,04—1,15. Die Bestimmung desselben erfolgt mit Spindel, bei genaueren Messungen mittels Pyknometer; die Änderung mit der Temperatur beträgt 0,0007 pro 1°. Nachdem Braunkohlenteeröle und Erdöle bei gleicher Siedeanalyse ein niedrigeres spezifisches Gewicht haben als Steinkohlenteeröle, kann der erhaltene Befund gegebenenfalls einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit größerer Mengen derartiger Öle geben. Diese Bestimmung wird vorteilhaft ergänzt durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts der neutralen Bestandteile des zu untersuchenden Imprägnieröles. Besteht dieses aus reinem Steinkohlenteeröl, so ist das spezifische Gewicht vor und nach der Entfernung der sauren Öle nur wenig verschieden, da Neutralöle und saure Öle annähernd dasselbe spezifische Gewicht haben. Die Neutralöle von Braunkohlenteerölen, die zum großen Teil aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen, haben ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die neutralen aromatischen Öle; in noch höherem Maße gilt dies für die Erdöle.

Die Bezugsbedingungen für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind nicht überall gleich; die bekannten Normen verlangen die Bestimmung bei einer einheitlichen Temperatur von 38°, beziehen sie aber einmal auf Wasser von 4° = 1 (d_4^{38} kontinentale Normen), oder von 15,5° = 1 (amerikanische Normen), oder 20° = 1 (englische Normen). Werden Spindeln benutzt, die auf die angegebene Bezugstemperatur eingestellt sind, so ergeben die abgelesenen Zahlen direkt $d_{15,5}^{38}$ bzw. d_{20}^{38}; der Wert für d_4^{38} ergibt sich dann aus der Beziehung: $d_4^{38} = d_{15,5}^{38} \cdot Q_{15,5}$ und $d_4^{38} = d_{20}^{38} \cdot Q_{20}$, worin Q die Dichte des Wassers bei 15,5 bzw. bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° = 1 bedeutet.

3. Wasser. Die Bestimmung des Wassers erfolgt in einer Zirkulationsapparatur nach S. 97; 100 g Öl werden mit 100 ccm Xylol gemischt und solange destilliert, bis die Menge des Wassers nicht mehr zunimmt.

4. Siedeanalyse. Als richtunggebend für die hier gestellten Anforderungen mögen die folgenden Zahlen dienen:

Destillat bis 150°	höchstens	3 %
„ „ 200°	„	10 %
„ „ 235°	„	25 %

Für die Durchführung der Siedeanalyse ist entweder ein Kupferkolben oder ein Glaskolben vorgeschrieben. Die verwendeten Thermometer müssen allen Anforderungen entsprechen, die an Thermometer gestellt werden, die täglich mehrere Male auf höhere Temperaturen erhitzt und wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt werden. Bei Kontrollanalysen sollen nur geeichte Thermometer verwendet werden; die Korrekturen für den jeweiligen Barometerdruck und den

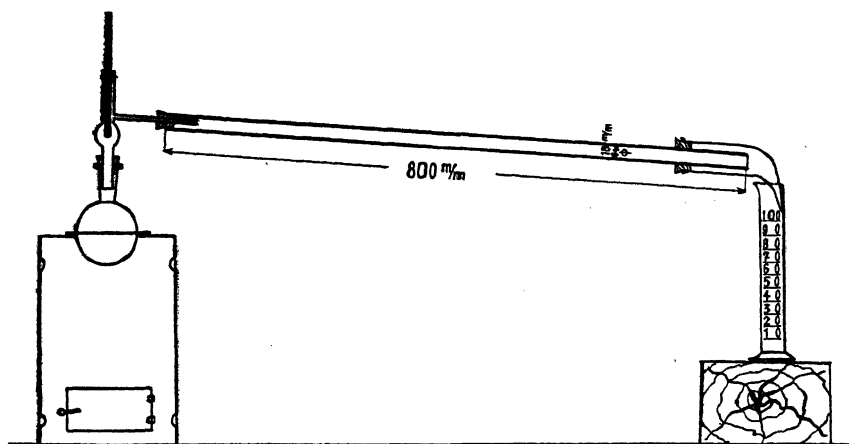



Abb. 27. Siedeapparatur für die Untersuchung von Imprägnieröl

herausragenden Quecksilberfaden sind in den betreffenden Normen nicht verlangt.

Für die Ausführung der Siedeanalyse im Kupferkolben empfiehlt sich die in Abb. 27 dargestellte Apparatur, die Durchführung erfolgt nach den Richtlinien, die bei der Untersuchung der Handelsbenzole im einzelnen beschrieben werden (s. S. 194); auf das genaue Einhalten des Destillationstempos von 2 Tropfen pro Sekunde ist besonders zu achten. Enthält das Öl Wasser, so ist die Feststellung des Siedebeginnes ungenau. Mit Rücksicht auf die Viskosität des Imprägnieröles bei Normaltemperatur, die das vollständige Abtropfen des Meßzylinders verhindert, mißt man 102 ccm ab; beim Eingießen des Öles in die Blase bleiben erfahrungsgemäß 2 ccm Öl an den Wandungen hängen; das Destillat wird in einem zweiten Zylinder aufgefangen. Im internationalen Handel ist in den letzten Jahren für die Durchführung der Siedeanalyse allgemein die amerikanische Glaskolbenmethode angenommen worden (Abb. 28)[67].

[67]) s. Veröff. d. internat. Auskunftsstelle f. Holzkonservierung, Haag, Holland.

5. Saure Öle. Der Gehalt an sauren Ölen bewegt sich im allgemeinen zwischen 3 und 10%, wobei von der Mehrzahl der Verbraucher eine untere Grenze von 6% vorgeschrieben wird.

Für die Bestimmung der sauren Öle kann das nach 4. erhaltene Destillat benutzt werden; ist die Temperatur von 235° erreicht, so entfernt man das Thermometer und destilliert weiter, bis mindestens 90% Destillat erhalten wurden. Dieses wird in dem zum Auffangen benutzten Meßzylinder mit einigen Stückchen $CaCl_2$ versetzt, gut

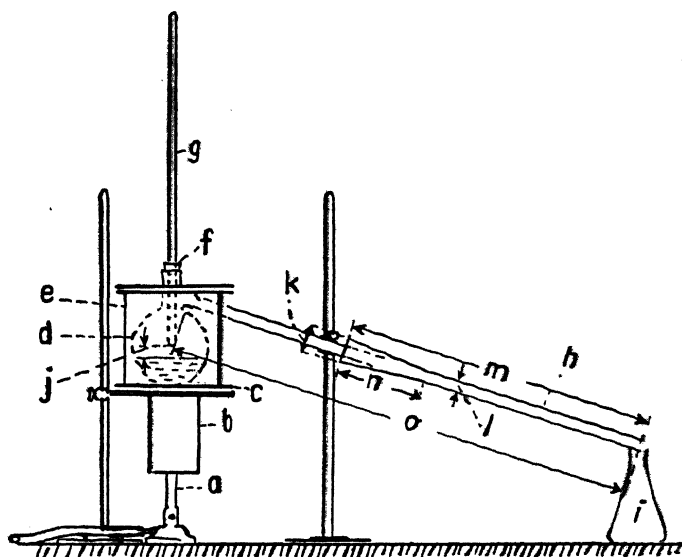



Abb. 28. Amerikanische Apparatur für die Bestimmung der Siedeanalyse von Imprägnieröl
a) Bunsenbrenner, b) Schornstein, c) 2 Drahtnetze mit 10 Maschen je cm, d) Kolben, e) Schirm, f) Korkstopfen, g) Thermometer, h) Luftkühler, i) Vorlage, j) 12—13 mm, k) 28,5 mm + 3 mm, l) 12,5 mm + 1,5 mm, m) 360 mm + 4 mm, n) 100 mm + 5 mm, o) 500—600 mm

durchgeschüttelt und absitzen gelassen. In eine Doppelkugelbürette (s. S. 76) gießt man ca. 100 ccm Natronlauge ein, deren spezifisches Gewicht von 1,1 durch Zusatz von NaCl auf 1,2 gebracht wurde, überschichtet mit 10 ccm Benzol und stellt die Lauge genau auf 100 ccm ein. In die Bürette gibt man mittels eines langen Trichters vorsichtig das Destillat, wäscht das $CaCl_2$ mit wenig Benzol nach und schüttelt das Ganze während 5 Minuten. Nach erfolgtem Absitzen kann man den Gehalt an sauren Ölen gleich in Volum% ablesen. (Manche Abnehmer bestimmen die sauren Öle nur in einem Destillat, das bis zu einer bestimmten Temperatur übergeht, drücken sie aber in % (?) des ursprünglichen Öles aus.)

6. Dimethylsulfat-Test. 20 ccm des zu untersuchenden Öles werden mit 30 ccm Dimethylsulfat gut durchgeschüttelt: Imprägnieröle aus rein aromatischen Kokereiteeren sind hierin vollständig löslich.

7. Löslichkeit in Benzol (Tupfprobe). Gleiche Volumina Öl und Reinbenzol werden zusammengegossen; gibt man einen Tropfen dieser Lösung auf ein vierfach zusammengefaltetes Filtrierpapier, so sollen höchstens Spuren nicht gelöster Bestandteile zurückbleiben. Für die quantitative Bestimmung der in Benzol unlöslichen Bestandteile erwärmt man 20 g Imprägnieröl mit 80 ccm Reinbenzol,

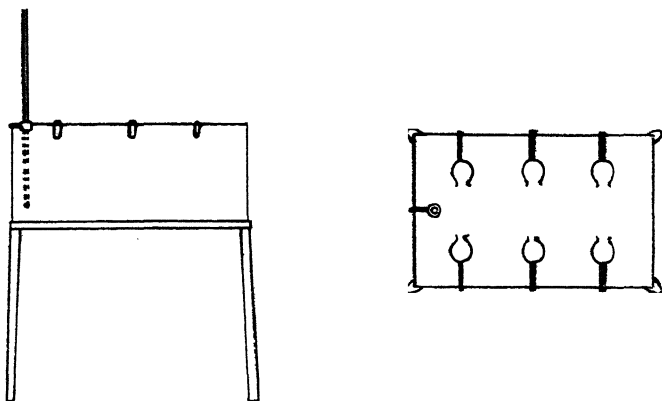



Abb. 29. Wasserbad für die Prüfung von Ölen auf Satzfreiheit

während $^1/_2$ Stunde und filtriert dann durch ein vorher mit Benzol ausgewaschenes, getrocknetes und gewogenes Filter; nach dem Filtrieren wird dieses mit Reinbenzol vollkommen ölfrei gewaschen, getrocknet und wieder gewogen. (Beim Auswaschen ist besonders darauf zu achten, daß der Rand des Filters gut ausgewaschen wird.)

8. Satzfreiheit (Klarpunkt). Ca. 50 g des zu untersuchenden Öles werden auf 50° erwärmt, gut durchgemischt und in ein entsprechend weites Reagensglas (Pecheprouvette) gegeben, ohne dessen Wände zu benetzen. Das Reagensglas wird in ein Wasserbad eingesetzt (Abb. 39), dessen Temperatur genau auf einer vorgeschriebenen Temperatur gehalten wird und 2 Stunden darin belassen. Nach dieser Zeit wird die Probe aus dem Bad herausgenommen und auf sichtbare Ausscheidungen geprüft.

Um die Temperatur festzustellen, bei welcher sich Krystalle aus-

scheiden, stellt man die Temperatur des Bades auf 30°, 20° oder 10° ein und läßt die Probe jeweils 2 Stunden bei dieser Temperatur; bei niedriger Temperatur und bei viskosen Ölen aber tritt infolge der höheren Viskosität die Ausscheidung von Krystallen manchmal nur schwierig und langsam ein, so daß die Angabe des sog. Klarpunktes in diesen Fällen ungenau ist[68]).

2. Karbolineum und Avenarin

Steinkohlenteer-Karbolineum ist in der Hauptsache filtriertes Anthracenöl I, Avenarin filtriertes Anthracenöl II; das erste hat ein spezifisches Gewicht von rund 1,08—1,1 und gibt bei der Destillation bis 300° rund 40—50% Destillat; Avenarin hat ein spezifisches Gewicht über 1,1 und gibt bei der Destillation bis 300° rund 15—20%. Der Gehalt an sauren Ölen beträgt rund 6—9%; beide Produkte sind bei gewöhnlicher Temperatur satzfrei. Diese hochsiedenden Teeröle dienen zum Anstrich von Hölzern — Bauholz, Zäunen — und werden für diesen Zweck in der letzten Zeit vielfach gefärbt: farbiges Karbolineum. Die im Handel erscheinenden Produkte sind häufig Mischungen von Anthracenölen mit anderen Ölen; infolge der großen Mannigfaltigkeit der Handelsmarken ist die Untersuchung jedesmal ein Problem für sich, das nicht mit der Angabe einer Siedeanalyse gelöst ist. Besonders bei den als Obstbaumkarbolineum bezeichneten Produkten — meistens Emulsionen von Öl in Seifenlösung — handelt es sich bei der Ölkomponente vielfach um Mischungen von Ölen verschiedener Herkunft. Einen Anhaltspunkt für die Untersuchung derartiger Proben geben die von der deutschen biologischen Reichsanstalt aufgestellten Normen für Obstbaumkarbolineum[69]).

3. Heiz- und Treiböle

Besonderer Wert wird bei diesen Ölen darauf gelegt, daß sie beim Lagern keine festen Bestandteile ausscheiden — Naphthalin, Anthracen —; bei der Probenahme ist auf die Möglichkeit derartiger Ausscheidungen Rücksicht zu nehmen. Da die einzelnen Produkte ihrem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sein müssen, ist naturgemäß eine größere Mannigfaltigkeit in den gestellten Anforderungen zu erwarten; eine orientierende Übersicht hierüber gibt die Tab. 39.

---

[68]) Als „Klarpunkt" bezeichnet man die Temperatur, bei welcher sich in dem unter dauerndem Rühren mittels Thermometer abgekühlten Öl die ersten Krystalle zeigen.

[69]) Der chem. Fabrikant 34, 256 (1937).

Tabelle 39[70])

	Heizöl	Treiböl
d^{15}	1,0—1,12	1,02—1,08
Flammpunkt	mindestens 65°	mindestens 65°
Verkokungsrückstand	höchstens 3%	höchstens 3%
Asche	höchstens 0,05%	höchstens 0,02%
Unlöslich in Xylol	—	höchstens 0,2%
Siedeanalyse	—	bis 300° mind. 60%
Wasser	höchstens 1,0%	höchstens 0,5%

Die Untersuchung erfolgt im einzelnen nach den bei Imprägnieröl gemachten Angaben, soweit sie sich auf

1. Siedeanalyse (in Kupferkolben) und
2. Wasser

beziehen.

3. Asche: 10 g Öl werden in eine Platinschale eingewogen und auf dem Sandbad langsam verdampft; der Rückstand wird geglüht und gewogen.

4. Die Bestimmung des Verkokungsrückstandes erfolgt in der bei Pech angegebenen Weise (s. S. 92).

5. Unlösliches in Xylol. 25 g Öl werden mit 25 ccm Xylol gut durchgeschüttelt und durch ein vorher mit heißem Xylol ausgewaschenes, dann getrocknetes und gewogenes Filter (Schleicher und Schüll, 589 Blauband) filtriert. Das Filter wird erst mit heißem Xylol, dann mit Benzol ölfrei gewaschen, wobei besonders der obere Rand des Filters gründlich abgespritzt werden muß; das Filter wird erst an der Luft, dann im Trockenschrank getrocknet und schließlich gewogen.

6. Chlor. Da Heizöl und Treiböl zum Teil aus Anthracenöl bestehen, können sie geringe Mengen von Chlor in Form von Ammoniumchlorid enthalten; seine Mengen soll 0,01—0,02% nicht überschreiten. Soll die Feststellung dieser Beträge mit entsprechender Genauigkeit erfolgen, so muß man größere Mengen Öl in Arbeit nehmen.

250 g Öl werden mit 500 ccm chlorfreiem Wasser auf der Schüttelmaschine mindestens eine halbe Stunde lang geschüttelt; die Mischung wird in einen Scheidetrichter gegossen und gut absitzen gelassen. (Ist das spezifische Gewicht des Öles nahe 1, so wird es mit Benzol verdünnt.) 400 ccm des filtrierten Wassers, entsprechend 200 g Öl, werden mit n/1 Natriumkarbonatlösung schwach alkalisch gemacht und bis

[70]) s. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette 1933, S. 250 ff.

zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht, bis eventuell vorhandene organische Verunreinigungen verkohlt sind, in Wasser gelöst und filtriert. Die Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt; der Niederschlag von Silberchlorid wird in bekannter Weise aufgearbeitet.

7. Schwefel. Ist man im Besitz einer kalorimetrischen Bombe, so kann die Schwefelbestimmung mit der Bestimmung des Heizwertes verbunden werden. Verfügt man nicht über eine Bombe, so mischt man die Substanz mit schwefelfreiem CaO und mit $NaNO_3$ und glüht im einseitig zugeschmolzenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, ähnlich wie bei einer Halgenbestimmung nach Liebig[71]).

8. Flammpunkt. Die Bestimmung des Flammpunktes erfolgt entweder in dem Apparat nach Pensky-Martens, oder im offenen Tiegel nach Marcusson; da die Ausführungsbestimmungen für diese Proben normalisiert sind, wird auf die betreffenden Normen, z. B. DIN DUM 3661, verwiesen.

9. Viskosität. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Viskosität, die in der normalisierten Engler-Apparatur — s. z. B. DIN DUM 3655 — vorgenommen wird; für die Aufnahme der Viskositätskurve wird mit Vorteil das Hoeppler-Viskosimeter benutzt.

10. Heizwert. Die Bestimmung des Verbrennungswertes (oberen Heizwertes) erfolgt in der kalorimetrischen Bombe. Um hieraus den Heizwert berechnen zu können, ist die Kenntnis des Gehaltes an Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel notwendig, auch ist eventuell vorhandenes Wasser mit zu berücksichtigen. Bei Heizölen und Treibölen aus Kokereiteeren ist die elementare Zusammensetzung ziemlich konstant, der Gehalt an Schwefel und an Stickstoff gering. (Beispiel einer Elementaranalyse: C 91,2%, H 5,4%, S 0,8%, N 0,9%, O 1,7%, Verbrennungswert 9270 cal, Heizwert 8950 cal.) Bei laufenden Untersuchungen kann man sich mit der Bestimmung des Verbrennungswertes begnügen, aus dem sich der Heizwert durch Abzug von rund 325 cal ergibt. Für die meisten Zwecke genügt die Berechnung des Heizwertes nach der Formel: $H = 9000 + 800 \frac{(1-d)}{}$ cal.

[71]) s. z. B. Meyer, Lehrbuch der organischen Methodik, Bd. 1, S. 253 ff.; auch die Methode nach Grote ist zu empfehlen. Das Öl wird in ein Schiffchen eingewogen, das in das Verbrennungsrohr geschoben und langsam erwärmt wird; da das Öl auch Basen enthält, aus denen sich bei der Verbrennung Salpetersäure bildet, muß die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt werden (s. Benzol, S. 206).

4. Waschöle

Neben den Benzolwaschölen, mittels derer die im Rohgas enthaltenen Benzole herausgewaschen werden, unterscheidet man noch ein Naphthalinwaschöl, welches von den Gasanstalten verlangt wird und welches zum Entfernen des Naphthalins aus dem Gas dient. Benzolwaschöle sind Teeröle, die in der Hauptsache zwischen 200 und 300° sieden; die Untersuchung dieser Öle richtet sich nach den Anforderungen der Verbraucher und erstreckt sich auf nachfolgende Punkte:

1. Spezifisches Gewicht,
2. saure Öle,
3. Wasser,
4. Siedeanalyse (Durchführung wie bei Imprägnieröl angegeben).
5. Naphthalin. Für die Bestimmung des Naphthalins ist folgende Methode üblich: 100 g werden in eine Kupferblase eingewogen und am T-Stück destilliert, wobei als Naphthalinfraktion eine Fraktion bis 250° aufgefangen wird. Diese wird $^1/_2$ Stunde lang in Eiswasser gestellt; das ausgeschiedene Naphthalin wird abgenutscht und gepreßt.

4a. Solvay-Waschöl

Ist ein naphthalinarmes Waschöl, dessen Siedebeginn nicht unter 210° liegen soll; bei der Destillation sollen 90% möglichst gleichmäßig zwischen 210 und 300° übergehen. Das Öl soll beim Abkühlen auf 0° während einer halben Stunde keine Krystalle ausscheiden.

4b. Naphthalin-Waschöl (Röpertöl)

ist in der Hauptsache ein filtriertes Anthracenöl, das bis 270° nicht mehr als 10% Destillat ergeben soll; es wird entweder als solches oder mit einem Zusatz von 4% Benzol verwendet.

5. Putzöl

Als Putzöl bezeichnet man das entsäuerte und entbaste Karbolöl; bei der Siedeanalyse geht es etwa zwischen 180 und 220° über.

D. Anthracen

Die bei der Destillation des Rohteeres anfallenden Anthracenölfraktionen geben beim Abkühlen einen Brei von Rohanthracen, der auf Nutschen, in Filterpressen oder durch Zentrifugieren von dem Hauptteil des Öles befreit wird. Das so erhaltene Rohanthracen ent-

hält in der Hauptsache neben Öl, Phenanthren, Anthracen und Carbazol, dazu geringere Mengen von Acenaphten, Fluoren und Acridin; durch Umkrystallisieren aus Teerölen wird es auf 40—50% Reinanthracen angereichert, wobei in der Hauptsache Öl und Phenanthren entfernt werden. Für die weitere Anreicherung durch Entfernung des Carbazols sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen

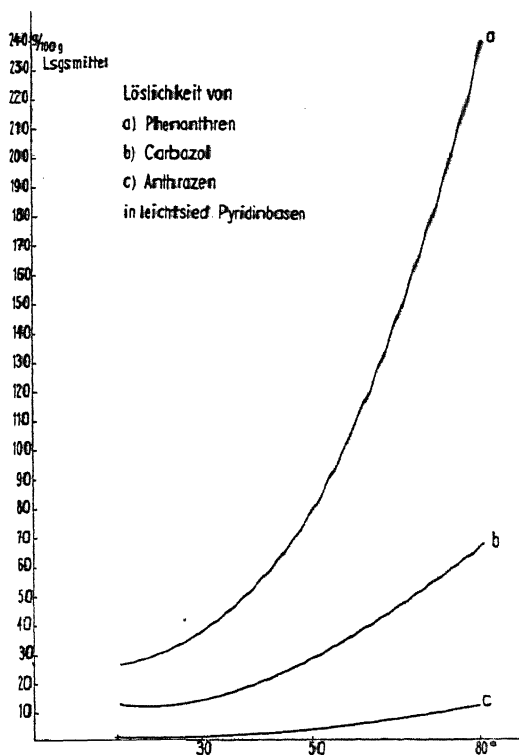



Abb. 30. Löslichkeit in leichtsiedenden Pyridinbasen von a) Phenanthren b) Carbazol c) Anthracen

worden — z. B. Schmelzen mit KOH und Abtrennen des Carbazols als Carbazolkalium —; ein vorzügliches Lösungsmittel für Carbazol sind Pyridinbasen, die leider im Teer nur in geringer Menge vorkommen.

Die Löslichkeit von Anthracen und seiner Begleiter ist eingehend von Clarke[72]) untersucht worden; für die Aufarbeitung des Roh-

[72]) Journ. Ind. Engng. Chem. **11**, 204 (1919).

anthracens auf ein hochprozentiges Handelsprodukt, auf angereichertes Phenanthren und Carbazol kann auf Grund der Löslichkeitskurven (Abb. 30, 31) das in Abb. 32 dargestellte Arbeitsschema abgeleitet worden.

Bei Verwendung der aus der Aufarbeitung des Rohteeres erhält-

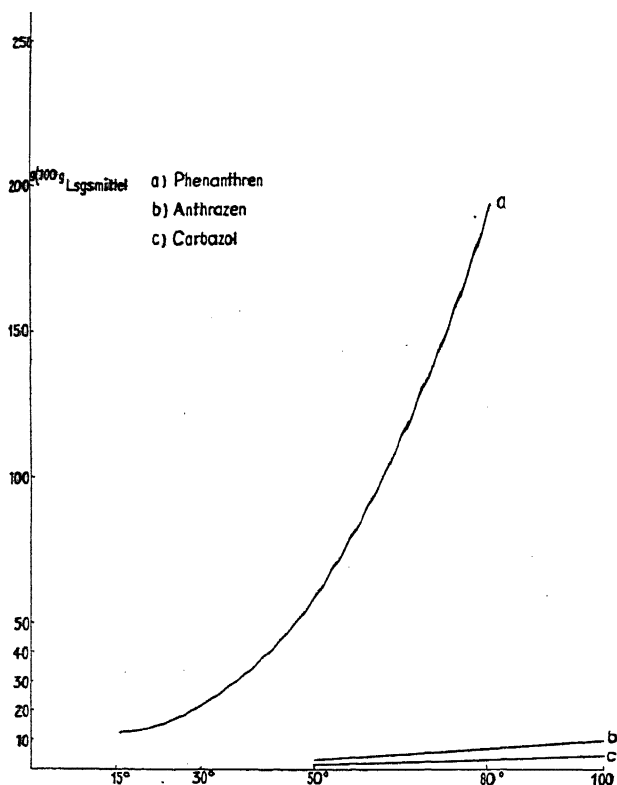



Abb. 31. Löslichkeit in schwerem Steinkohlenteerlösungsbenzol von a) Phenanthren b) Anthracen c) Carbazol

lichen Lösungsmittel — Neutralöle und Pyridinbasen — ist die Herstellung hochprozentigen Anthracens in zwei Phasen zu zerlegen: 1. Entfernung des Phenanthrens und 2. Entfernung des Carbazols.

Als Lösungsmittel für die erste Operation stehen die niedriger siedenden Teeröle zur Verfügung, deren Wirksamkeit um so größer ist, je niedriger ihr Siedepunkt ist. Für die zweite Operation sind wiederum die niedrigsiedenden Basen, das sog. Denaturierungspyridin,

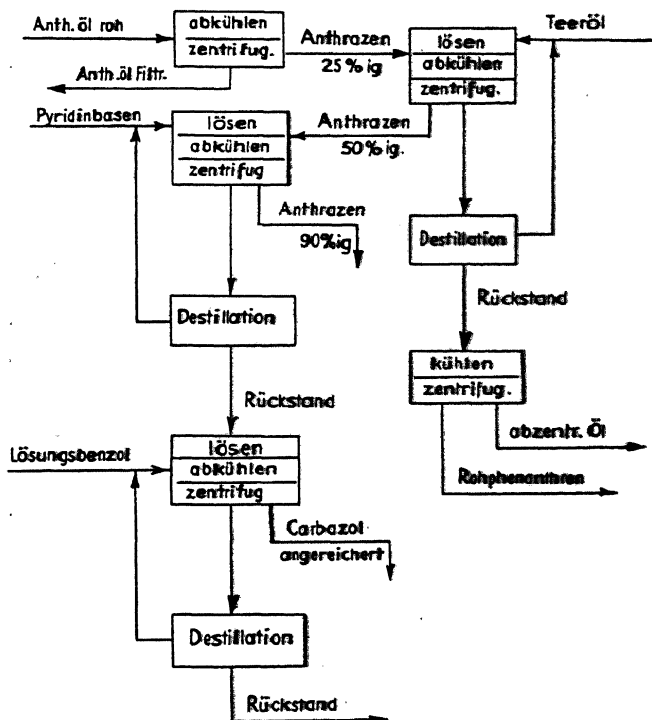



Abb. 32. Arbeitsschema für die Aufarbeitung von Rohanthracen

Tabelle 40 (Grad in 100 Teilen Lösungsmittel)

Lösungsmittel		15°	30°	50°	80°	100°
Benzol	Phenanthren	16,72	40,10	—	—	—
	Anthracen	1,04	2,10	—	—	—
	Carbazol	0,72	1,01	5,05	—	—
Toluol	Phenanthren	13,80	29,10	—	—	—
	Anthracen	0,58	1,90	3,10	7,88	12,20
	Carbazol	0,42	0,78	1,60	2,90	4,78
Schwerbenzol (160—200°)	Phenanthren	11,94	21,30	60,3	243	—
	Anthracen	0,32	1,35	3,10	7,20	8,82
	Carbazol	0,48	0,75	1,52	3,84	7,00
Leichtpyridin	Phenanthren	25,54	38,00	78,9	241	—
	Anthracen	0,85	2,15	4,10	11,22	16,72
	Carbazol	12,45	16,90	26,74	66,80	—
Schwerpyridin	Phenanthren	20,0	24,50	64,7	182	—
	Anthracen	0,38	1,40	2,98	7,87	8,82
	Carbazol	2,72	4,10	10,57	16,54	22,87

am wirksamsten; für die Erzeugung von ca. 85—90proz. Produkten sind jedoch ebenfalls die Schwerpyridine verwendbar.

A. Rohanthracen. Bei Rohanthracen aus dem eigenen Betriebe ist eine besondere Analyse im allgemeinen nicht notwendig, da dieses bei Verwendung desselben Teeres keine großen Schwankungen in der Zusammensetzung zeigt. Wird jedoch für die Zwecke der Aufarbeitung fremdes Rohanthracen zugekauft, so ist eine genaue Untersuchung desselben erfordert, da von seiner Zusammensetzung die Wahl der Krystallisationsbedingungen — Temperatur, Menge der Lösungsmittel, Ausbeute und Reingehalt des Fertigproduktes — abhängen.

1. Probenahme. Da das Rohanthracen ziemlich ölhaltig ist, muß mit besonderer Sorgfalt bei der Probenahme vorgegangen werden, soll die genommene Probe wirklich einem Durchschnitt der ganzen Sendung entsprechen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die unteren Schichten ölreicher sind als die oberen.

Die Probenahme erfolgt derart, daß man einen Stecher — eine Eisenrinne mit halbkreisförmigem Querschnitt (Abb. 33) — an mehreren Stellen in das Probegut einführt, wobei man dafür zu sorgen hat, daß man möglichst bis auf den Boden des Sackes oder des Wagens kommt. Man dreht den Stecher einige Male um die Längsachse, wodurch man den Bohrkanal erweitert und das Abrutschen der Probe beim Herausziehen verhindert, entleert ihn in eine Blechkiste, zerdrückt etwaige Knollen und mischt das Ganze gut durch.

1100 m/m

Abb. 33. Probestecher für pulverförmig. Gut

2. Wasser. 100 g Rohanthracen werden mit 100 ccm Xylol gemischt; die Bestimmung des Wassers erfolgt nach S. 97.

3. Unlösliches in Benzol. 10 g Rohanthracen werden mit 500 ccm Benzol übergossen und auf einem Sicherheitswasserbad erwärmt; die benzolische Lösung wird dann durch ein gewogenes Filter gegossen; der Rückstand auf dem Filter wird mit heißem Benzol nachgewaschen. Gekaufte Rohanthracene können infolge unsachgemäßer Lagerung sehr große Mengen von Verunreinigungen enthalten — Staub, Asche, Steinchen usw. —, die ihre Verarbeitung sehr erschweren; hierauf ist bei der Probenahme zu achten.

4. Neben der Bestimmung des Gehaltes an Reinanthracen (siehe S. 116) ist die Bestimmung des Gehaltes an Carbazol (s. S. 122) und

an Chlorammonium (s. S. 121) wichtig; das fertige Handelsprodukt soll möglichst wenig Chlorammonium enthalten; von dem Verhältnis Carbazol zu Anthracen hängt aber in erster Linie der Reingehalt des Fertigproduktes ab, indem ein hoher Carbazolgehalt die Anreicherung an Anthracen erschwert.

B. Handelsanthracen. Als normales Handelsprodukt der Teerdestillationen wird ein 40—50proz. Produkt bezeichnet; die wei-

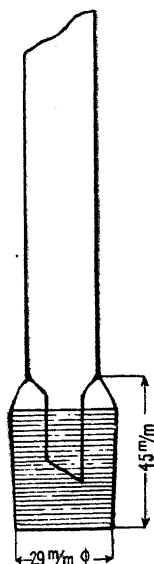



Abb. 34. Luftkühler für die Anthracenbestimmung

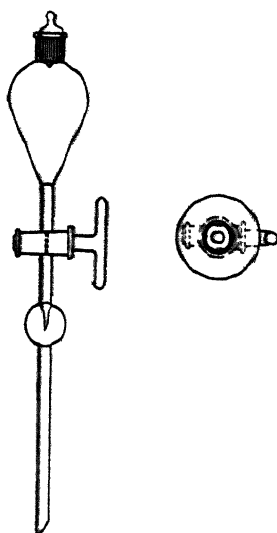



Abb. 35. Tropftrichter

tere Aufarbeitung auf ein 97—98proz. Anthracen erfolgt meistens in den Farbenfabriken selbst.

1. Probenahme. Der Versand des Handelsanthracens geschieht meistens in Säcken. Bei der Probenahme wird aus jedem zehnten Sack mittels Stecher Probe genommen, derart, daß der Stecher schräg bis zum Boden des Sackes eingeführt wird (s. S. 114). Die gesammelte Probe treibt man dann durch ein Sieb, zerdrückt die auf diesem verbleibenden Knollen und mischt das Ganze gut auf einer viereckigen Blechtasse, nicht aber auf Papier, durch. Nach wiederholtem Vierteln bleibt etwa 1 kg übrig; hiervon werden 3 Flaschen zu 250 g beschickt, die versiegelt werden. Eine erhält der Käufer, eine verbleibt dem Verkäufer, die dritte wird für eine eventuelle Schiedsanalyse zurückgestellt.

2. Bestimmung des Reingehaltes. Als handelsübliche Methode dient die von Luck[73]) ausgearbeitete, die auch als Höchster Methode bezeichnet wird und die auf der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon beruht.

1,0 g der Probe wird in einen 500er-Kolben eingewogen; das Abwägen geschieht auf einem Aluminium- oder Porzellanschiffchen, das nach dem Überführen der Substanz in den Kolben zurückgewogen wird; ein Abpinseln des Schiffchens empfiehlt sich nicht, da das Anthracen am Pinsel haftet. Nach Zugabe von 45 ccm Eisessig wird der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht, wobei ein etwa 80 cm langer eingeschliffener Luftkühler (Abb. 34) die Dämpfe kondensiert; das Sieden soll so geleitet werden, daß die Dämpfe etwa bis in die halbe Höhe des Kühlers hinaufsteigen und sich dort als „Siedering" kondensieren.

Die Oxydationsmischung besteht aus 15 g reiner Chromsäure, die in 10 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Eisessig versetzt wird; diese Mischung ist für jeden Versuch frisch zuzubereiten, wobei die Chromsäure im Wasser gelöst wird und hierauf erst der Zusatz von Eisessig erfolgt[74]). Mittels eines kleinen Tropftrichters (Abb. 35) läßt man die Oxydationslösung möglichst gleichmäßig im Verlauf von 2 Stunden eintropfen, wobei der Kolbeninhalt dauernd im Sieden gehalten wird. Die im Laufe der Reaktion auftretende Bildung von Krusten an der Wand des Kolbens kann man sehr einfach vermeiden, indem man zwischen Kolben und Asbestdrahtnetz ein Stück Asbestpapier legt, das einen dem Kolbenboden entsprechenden kreisförmigen Ausschnitt hat. Man kocht den Inhalt des Kolbens noch weitere 2 Stunden, läßt dann über Nacht stehen, gibt in den Kolben portionsweise und unter Umschütteln 400 ccm Wasser, läßt weitere 3 Stunden stehen, filtriert über ein nicht faserndes Filter, wäscht das Rohanthrachinon erst mit kaltem Wasser säurefrei, dann mit 200 ccm einer 1proz. heißen Kalilauge und zuletzt mit heißem Wasser neutral. Jetzt spült man das Rohanthrachinon mit möglichst wenig Wasser in eine Glasschale, rührt es um, damit es gleichmäßig verteilt ist, verdampft das Wasser auf dem Wasserbad und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Nach dem Wägen übergießt man mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (16% Anhydrid), die gut über das Chinon verteilt werden, bis alles

[73]) Ang. Chem. 16, 81 (1903).

[74]) Bei der Herstellung größerer Mengen Oxydationslösung ist dies unbedingt notwendig, um die Gefahr einer mit großer Heftigkeit verlaufenden plötzlichen Oxydation der Essigsäure zu vermeiden.

gelöst ist, erhitzt 10 Minuten im Trockenschrank bei 100—110° und stellt die erhaltene Lösung über Nacht unter eine feuchte Glasglocke; die Schwefelsäure zieht hierbei soviel Wasser an, daß das Chinon zum größten Teil ausfällt. Um ein leicht filtrierbares, schön krystallisiertes Produkt zu bekommen, muß die Atmosphäre unter der Glasglocke reichlich Wasserdampf enthalten; ein elektrisch heizbares Wasserbad aus verchromtem Messingblech (Abb. 36), das man sich sehr leicht selbst herstellen kann und dessen Heizdraht so berechnet wird, daß die Temperatur ca. 50° nicht überschreitet, leistet hierbei vorzügliche Dienste.

Abb. 36. Wasserbad

Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser auf ca. 200 ccm, filtriert wieder durch ein nicht faserndes Filter, wäscht wie das erstemal aus, spritzt den Niederschlag in eine Platinschale, in der man ihn durch Umrühren gleichmäßig verteilt, verdampft das Wasser und trocknet im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (erste Wägung nach 2 Stunden). Das Anthrachinon wird dann bei möglichst niedriger Temperatur wegsublimiert, ohne daß es dabei zum Schmelzen kommen darf[75]). Sehr gut sind hierfür kleine elektrische Öfen geeignet (Abb. 37), deren Heizdraht so berechnet wird, daß eine Temperatur von 250° nicht überschritten wird; eine teilweise Regulierung der Temperatur kann durch Abdecken des Aufsatzes erreicht werden. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird die Schale zurückgewogen; aus dem Gewicht der Schale vor und nach der Sublimation ergibt sich das Gewicht des

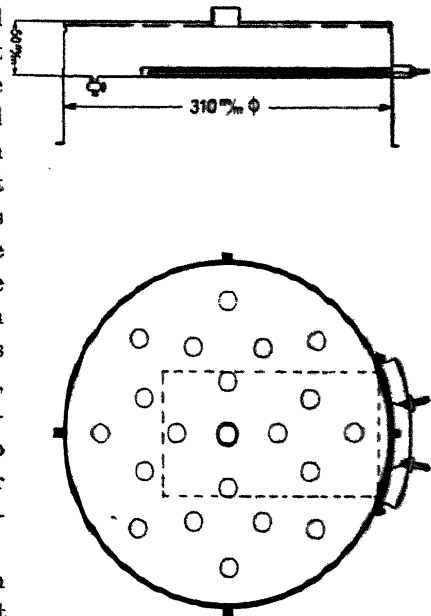
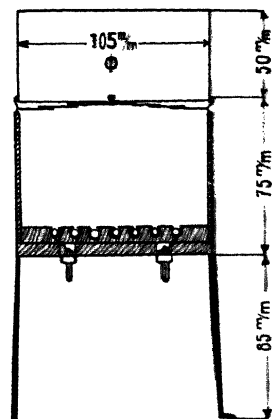



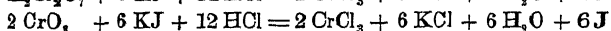
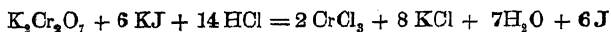
Abb. 37. Sublimationsofen

[75]) Fp. des Anthrachinons = 285°.

reinen Anthrachinons, aus dem durch Multiplikation mit 0,8558 die Menge des Reinanthracens erhalten wird.

Will man das Anthrachinon auf seine Reinheit prüfen, so benutzt man für die Sublimation den Brühl'schen Apparat[76]). Dieser besteht aus einer flachen Metalldose mit kreisförmigem Ausschnitt in der Mitte und zwei angelöteten Rohrstücken, durch welche Kühlwasser ein- bzw. austritt (Abb. 38). Auf diese Dose legt man eine entsprechend hergerichtete Glasplatte; über das Ganze deckt man ein passendes Uhrglas. In die Mitte hängt man einen elektrisch geheizten Becher aus Steatitmasse, in den die Platinschale mit dem Anthrachinon gestellt wird.

Kontrolle der Chromsäure. Die benützte Chromsäure soll 100proz. sein; den Prozentgehalt der verwendeten Chromsäure kann man rasch auf folgendem Wege mittels einer ca. n/10 Thiosulfatlösung feststellen, wobei der genaue Titer derselben nicht bekannt zu sein braucht. 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ und 2 Mol. CrO_3 (Mol.-Gewicht 294,2 bzw. 100) machen in salzsaurer Lösung aus KJ die gleiche Menge Jod frei:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 14\,HCl = 2\,CrCl_3 + 8\,KCl + 7H_2O + 6\,J$$
$$2\,CrO_3 + 6\,KJ + 12\,HCl = 2\,CrCl_3 + 6\,KCl + 6\,H_2O + 6\,J$$

Für die Überprüfung der Chromsäure löst man 0,2492 g Kaliumbichromat in Wasser, fügt 2 g Kaliumjodid (jodsäurefrei), dann 5—10 ccm konz. Salzsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit einer ungefähr n/10 Thiosulfatlösung. Verbrauch a ccm. 0,2000 g der zu untersuchenden Chromsäure werden ebenfalls in Wasser gelöst und in der gleichen Weise behandelt; Verbrauch b ccm. Die untersuchte Chromsäure enthält dann a/b. 100% CrO_3.

Eine Bestimmung des Anthracens nach der Luckschen Methode dauert ca. 3 Tage; in Fabrikslaboratorien mit durchgehendem Betrieb kann diese Zeit auf 2 Tage reduziert werden; die Analyse geht dabei jedoch durch mehrere Hände, was bei Verkaufs- und Kontrollanalysen vermieden werden soll. Die erhaltenen Resultate stimmen gut überein — die gestattete Abweichung braucht nicht größer als 1% zu sein —; sie sind etwas zu niedrig; dies liegt zum Teil darin begründet, daß bei der Sublimation leicht ein geringer Teil des Anthrachinons verkohlt, teils darin, daß bei hochprozentigen Anthracenen die vorgeschriebene Menge des Oxydationsmittels einen zu großen Überschuß darstellt[77]).

Die ursprüngliche Methode nach Luck ist deswegen vielfach abgeändert worden; nachstehend seien zwei dieser Abänderungen näher beschrieben: a) Die von Sielisch[78]) angegebene Methode verwendet nicht mehr eine gleichbleibende Menge der Oxydationslösung, sondern paßt diese dem Gehalt

[76]) B. 22, 238, (1899).

[77]) Eine eingehende Kritik der Luckschen Methode s. Sielisch, Ang. Chem. 39, 1248 (1926).

[78]) Ang. Chem. 39, 1248 (1926).

an Reinanthracen an, indem sie nur soviel davon zutropfen läßt, daß die ursprünglich grüne Farbe der Lösung des Anthracens in Essigsäure in ein dunkles Braun übergeht. Die Kochdauer wird stark gekürzt, die Wartezeiten nach Luck werden ganz aufgegeben. Grundsätzlich anders ist die Reinigung des Rohchinons, die durch Behandlung mit einer alkalischen Natriumhydrosulfitlösung erfolgt. Das Chinon wird hierbei zu Anthrahydrochinon reduziert, das in Lösung geht; die Lösung wird filtriert und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wobei das Anthrachinon wieder ausfällt. Dieses wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dauer einer Bestimmung etwa 4 Stunden.

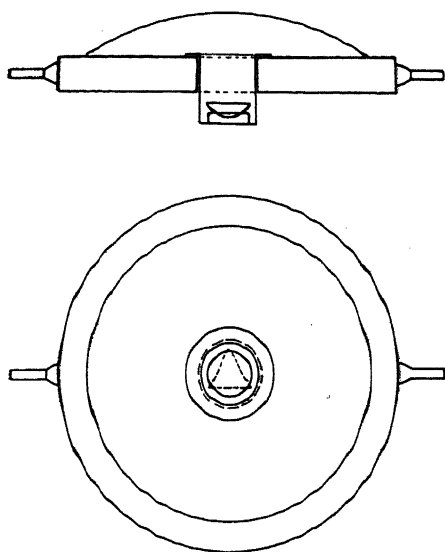



Abb. 38. Sublimations-Apparatur nach Brühl

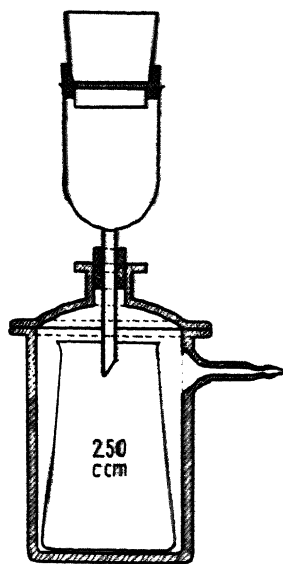



Abb. 39. Filtrier-Vorrichtung nach Witt

Die Resultate nach Sielisch sind etwas höher als diejenigen nach Luck, was in dem Entfallen der Sublimation und den geänderten Oxydationsbedingungen begründet ist. Bei einer Überprüfung dieser Methode hat sich jedoch gezeigt, daß das so erhaltene Anthrachinon trotz Auswaschens nach Vorschrift wechselnde Mengen anorganischer Substanzen enthielt, die beim Sublimieren als Asche zurückblieben. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das nach dieser Methode gereinigte Anthrachinon doch zu sublimieren; hierdurch nähern sich dann die Resultate bei 50proz. Handelsanthracen den nach der Normalmethode von Luck erhaltenen.

Die folgende Abänderung der Methode nach Sielisch hat sich in einer großen Anzahl von Analysen bewährt:

Ca. 1 g Substanz wird in dem mit eingeschliffenem Luftkühler versehenen Rundkolben mit 45 ccm Eisessig übergossen und zum Sie-

den erhitzt. Die Oxydationsflüssigkeit besteht, wie bei Luck, aus 15 g CrO_3, 10 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig. Bei Anthracengehalten bis zu 30% setzt man hiervon 25 ccm, bei 30—60% 15 ccm und bei mehr als 60% 10 ccm zu, und zwar so, daß die ganze Menge in $^1/_2$ Stunde zutropft. Dann kocht man eine weitere halbe Stunde, kühlt den Kolben sofort in Eiswasser ab, fügt 400 ccm eiskaltes Wasser hinzu, filtriert durch eine Glasnutsche 2 G 4, wäscht erst mit kaltem Wasser säurefrei, dann mit 200 ccm einer 1proz. heißen Kalilauge. Den Inhalt der Nutsche spült man mit möglichst wenig Wasser in einen Philippsbecher, fügt eine frisch bereitete und filtrierte Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd und 1,5 g Natriumhydrosulfit in 15 ccm Wasser hinzu und reduziert das Chinon bei ca. 80°. Die Filtration erfolgt über die schon angewandte Glasnutsche 2 G 4 in einer Wittschen Filtriervorrichtung (Abb. 39), welche gestattet, das Filtrat in einem Becherglas aufzufangen, in welchem später die Reoxydation erfolgt. Die Nutsche wird mit Wasser gefüllt, dem man einige Tropfen der Reduktionslösung zugefügt hat, dann wird schwach gesaugt. Ohne daß die Nutsche leerläuft, wird jetzt die Gesamtmenge der Lösung durchfiltriert; das Becherglas wird mehrere Male mit heißer verdünnter Reduktionslösung (1 : 10) nachgespült; ebenso wird die Nutsche mit dieser Lösung nachgewaschen. Die Reoxydation des Hydrochinons erfolgt mit einer 6proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die tropfenweise und unter stetem Rühren zugesetzt wird, bis die Lösung farblos geworden ist. Auf diese Weise läßt sich am einfachsten ein zu großer Überschuß an Superoxyd vermeiden; bei Anwendung von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd im Überschuß zersetzt sich dieses in der alkalischen Lösung ziemlich rasch; die aufsteigenden Gasblasen treiben das fein verteilte Anthrachinon an die Oberfläche, wobei sich ein sehr beständiger Schaum bildet, der die Filtration erschwert. Das abfiltrierte Chinon wird mit Wasser neutral gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Glasnutsche wird in den bei der Beschreibung der Luck'schen Methode erwähnten elektrischen Ofen gestellt, das Anthrachinon wird langsam absublimiert und die Nutsche zurückgewogen.

b) Ebenfalls gute Resultate gibt bei rascher Arbeit eine von Pirak[79]) veröffentlichte Abänderung der Luck'schen Methode; sie unterscheidet sich von der Methode nach Sielisch dadurch, daß die Reinigung des Rohchinons durch Umkrystallisieren aus Eisessig-Schwefelsäure vorgenommen wird. Das bei der Oxydation mit ab-

[79]) Ang. Chem. **41**, 231 (1928).

gestuften Mengen Chromsäureanhydrid erhaltene Rohchinon wird über eine Glasnutsche filtriert, nach dem Trocknen aus dieser in ein Becherglas übergeführt und mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Lösung wird 15 Minuten in einem Kochsalzbade bei 105° erwärmt, mit 25 ccm heißem Eisessig, der in einem Guß zugefügt wird, verdünnt und auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Dann kühlt man mit Eiswasser ab, setzt anteilweise und unter Kühlen 200 ccm Wasser zu und filtriert über die bei der ersten Filtration benutzte Nutsche ab, wäscht aus und trocknet. Die anschließende Sublimation kann wie bei der abgeänderten Methode nach Sielisch erfolgen.

2. Wasser. Das Handelsanthracen enthält normalerweise kein Wasser, außer wenn es bei der Herstellung mit Wasserdampf oder mit Wasser zwecks Entfernung des Chlorammoniums behandelt wurde, oder auf dem Transport, z. B. über See, Wasser aufgenommen hat. Die Bestimmung kann in der bei Teer (s. S. 74) angegebenen Weise erfolgen, wobei ebenfalls 100 g anzuwenden sind.

3. Asche. Für die Feststellung des Glührückstandes werden 10 g Anthracen in einer Platinschale langsam absublimiert; der Rückstand wird geglüht und gewogen. Etwa vorhandene Ammoniumsalze werden, da sie flüchtig sind, hierbei nicht mitbestimmt.

4. Ammoniumchlorid. Das Handelsanthracen der Teerdestillationen kann Chlorammonium enthalten, das aus dem Teer stammt; bei der Destillation des Teeres dissoziiert es, und zwar bei der diskontinuierlichen Destillation gerade in der Anthracenölfraktion, in Ammoniak und Salzsäure, die sich beim Abkühlen wieder zu Ammoniumchlorid vereinigen. Als fester Körper wird es zusammen mit dem Rohanthracen abfiltriert und weiterverarbeitet.

a) Bestimmung als Silberchlorid (gewichtsanalytisch). 10 g Rohanthracen werden mit 300 cm Wasser und 20 ccm n/1 Na_2CO_3 unter dauerndem Umrühren auf ca. 60° 1 Stunde lang erwärmt. Das Anthrachinon wird nach dem Erkalten abfiltriert und ausgewaschen; die Lösung wird zur Trockne eingedampft, schwach geglüht; der Rückstand wird in Wasser aufgenommen; die Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und in der Kälte mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefallene Silberchlorid wird nach vollständigem Absitzen über eine gewogene Glasnutsche filtriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1 g AgCl entspricht 0,2476 g Cl oder 0,3731 g NH_4Cl.

Bei geringen Mengen Chlorammonium sind 100 g in Arbeit zu nehmen und mit 1000 ccm Wasser auszukochen.

b) Bestimmung als AgCl (maßanalytisch). Das Her-

auslösen des Ammoniumchlorids erfolgt nach a); die Lösung wird eingedampft; der Rückstand wird getrocknet, schwach geglüht und in Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit n/1 Salpetersäure neutralisiert, auf 100 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Kaliumchromat als Indikator versetzt und mit n/10 Silbernitratlösung titriert. 1 ccm entspricht 0,00355 g Chlor oder 0,00535 g NH_4Cl.

5. Paraffin. Das aus rein aromatischen Kokereiteeren hergestellte Handelsanthracen enthält nur Spuren von Paraffin, die seine Verwendung nicht stören; anders ist es mit den aus Vertikalofenteeren erhaltenen Produkten, die mehr Paraffin enthalten können; das gleiche eigen Anthracene aus Innenabsaugeteeren und bestimmte englische Anthracene.

a) Bestimmung nach Krämer-Spilker. Man wägt 10 g des möglichst fein zerriebenen Anthracens in einen 100er-Meßkolben, fügt 70 ccm Äther hinzu und schüttelt 10 Minuten lang gut um, füllt mit Äther auf 100 ccm auf, mischt gut durch und läßt absitzen. Dann pipettiert man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, verdunstet den Äther in einer Porzellanschale, trocknet den Rückstand und sulfuriert mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) durch dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Schale mit 500 ccm Wasser in ein Becherglas, filtriert durch eine Glasnutsche, wäscht Becherglas und Nutsche säurefrei, feuchtet die letztere mit Alkohol an, wäscht das Paraffin mit Äther aus Nutsche und Becherglas aus in eine gewogene Platinschale, dunstet den Äther ab, trocknet und wägt.

b) Bestimmung bei größeren Mengen (engl. Methode). 10 g Anthracen werden mit 145 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und bei 125° sulfuriert, bis alles Anthracen in Lösung gegangen ist; nach dem Erkalten gießt man in 400 ccm Wasser, schüttelt im Scheidetrichter zweimal mit je 25 ccm Petroläther aus, wäscht diesen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge, Wasser, läßt gut absitzen, dampft den Petroläther ab, trocknet und wägt den Rückstand.

6. Carbazol. Die Bestimmung des Carbazols erfolgt durch Zersetzen mit rauchender Schwefelsäure nach Kjehldahl, wobei andere stickstoffhaltige Substanzen, wie Ammoniumchlorid, Acridin und andere organische Basen, vorher entfernt werden müssen. Ca. 2 g Anthracen werden mehrere Male mit verdünnter warmer Schwefelsäure ausgeschüttelt; der Rückstand wird über eine Glasnutsche filtriert, gut ausgewaschen und über konzentrierte Schwefelsäure ge-

trocknet. Dann führt man ihn in einen Kjehldahl-Kolben über, setzt rauchende Schwefelsäure (20 ccm mit 20% Anhydrid) und ca. 0,2 g met. Selen und CuO[80]) zu und kocht, bis alle organische Substanz verbrannt und die Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Diese wird dann abgekühlt, vorsichtig mit Wasser verdünnt (Schutzbrille tragen) und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das gebildete Ammoniak wird in n/10 Schwefelsäure hineindestilliert, deren Überschuß zurücktitriert wird (Indikator Methylrot). 1 ccm n/10 Säure entspricht 0,0167 g Carbazol.

7. Acridin. Die Bestimmung des Acridins kann auf dieselbe Weise vorgenommen werden, indem man das Anthracen direkt nach Kjehldahl oxydiert. Von der Gesamtmenge des gefundenen Stickstoffs ist derjenige für Ammoniumchlorid und für Carbazol in Abzug zu bringen; der Reststickstoff wird dann als aus dem Acridin stammend angenommen. 1 ccm n/10 Schwefelsäure entspricht 0,0179 g Acridin.

8. Methylanthracen. In größeren Mengen stört es die Verarbeitung des Anthracens zu Alizarin, kommt aber in normalen Kokereiteeren nur in geringen Mengen vor. Seine Bestimmung gründet sich auf das von Zopp und Schultz[81]) angegebene Verhalten gegenüber Chromsäure-Anhydrid und Essigsäure, durch die es zu Anthrachinon-Carbonsäure oxydiert wird.

E. Naphthalin

1. Rohnaphthalin

Das in den Teerdestillationen verarbeitete Rohnaphthalin stammt aus drei verschiedenen Quellen:

1. aus dem Rohteer (Teerölnaphthalin),
2. aus dem Waschöl der Koksanstalten (Waschölnaphthalin).
3. aus dem Rohgas (Gasnaphthalin).

Die Verarbeitung auf Handelsprodukte zeigt Schema Abb. 40.

Beim Abkühlen der naphthalinhaltigen Teerölfraktionen scheidet sich die Hauptmenge des in ihnen enthaltenen Naphthalins aus: dieses Rohnaphthalin enthält ca. 70% Naphthalin und 30% Öle, deren Zusammensetzung der betreffenden Fraktion entspricht. Beim Herauswaschen der Benzole aus dem Rohgas reichert sich das Waschöl mit Naphthalin an. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird das heiße Öl abgekühlt, wobei sich Naphthalin ausscheidet. Dieses Roh-

[80]) s. S. 95.

[81]) B. **10**, 1048 (1877).

naphthalin ist ebenso wie dasjenige aus Teerölen meistens wasserfrei oder enthält nur geringe Mengen davon. Sehr große Gehalte an Wasser kann dagegen das durch Einspritzen von Kaltwasser in das Rohgas niedergeschlagene Gasnaphthalin enthalten, während das durch indirekte Kühlung des Gases erhaltene Gasnaphthalin wieder wasserfrei ist.

1. Probenahme. Sowohl das Teerölnaphthalin als auch das Waschölnaphthalin sind genügend homogene Produkte, so daß die

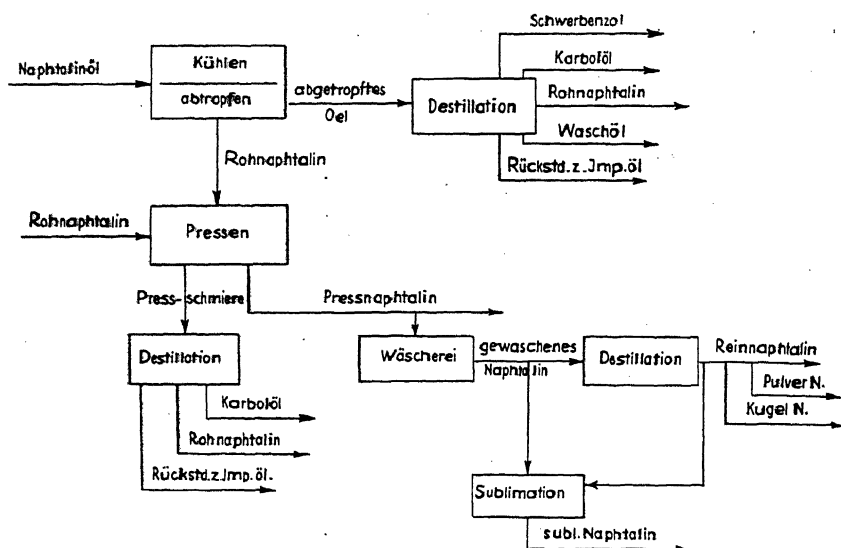



Abb. 40. Verarbeitung des Rohnaphthalins auf Handelsprodukte

Probenahme in einfacher Weise mit dem Stecher für feste, pulverförmige Substanzen (s. S. 114) vorgenommen werden kann. Bei den mittels Einspritzen von Kaltwasser aus dem Rohgas niedergeschlagenen Gasnaphthalinen, die 30% und mehr Wasser enthalten können, erfordert die Probenahme besondere Sorgfalt; die oberen Schichten des meist in offenen Wagen verladenen Produktes trocknen teilweise aus, während in den unteren Schichten sich das Wasser anreichert. Nimmt man die Probe mit dem Stecher, so ist dafür zu sorgen, daß der untere Teil der Füllung beim Herausziehen des Stechers nicht abrutscht. Durch das Rütteln beim Transport wird das Ablaufen des Wassers erleichtert, so daß das Gewicht solcher Wagen in der Ankunftsstation Differenzen gegenüber dem angegebenen Beladegewicht zeigen kann.

Die bei Wagensendungen an mehreren Stellen gezogenen Proben werden in einer mit Blech ausgeschlagenen Kiste gut durchgemischt und sofort untersucht.

2. Wasser. Diese Bestimmung erfolgt wie bei Teer angegeben (s. S. 74); die Destillation wird dabei solange fortgesetzt, als noch Wasser übergeht.

3. Ausbringen an Naphthalin. 200 g des Rohnaphthalins werden in Filtrierpapier eingeschlagen und auf einer hydraulischen Presse bei ansteigendem Druck $^1/_4$ Stunde lang gepreßt, wobei ein Enddruck von 300 Atmosphären wenigstens 5 Minuten lang aufrechterhalten wird. Das erhaltene Preßnaphthalin wird gewogen, gepulvert

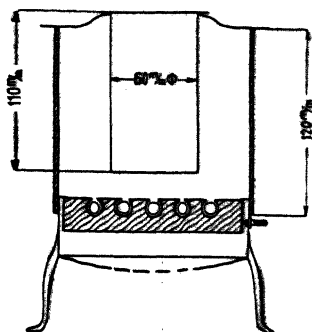



Abb. 41. Elektrisches Heizbad zum Aufschmelzen von Naphthalin

und auf seinen Erstarrungspunkt geprüft; um bei den verschiedenen Produkten vergleichbare Resultate zu bekommen, empfiehlt es sich, auf einen bestimmten Erstarrungspunkt, z. B. 79°, umzurechnen (siehe S. 77). Der Unterschied zwischen der so bestimmten (und eventuell korrigierten) Ausbeute an Preßnaphthalin und dem bekannten Gehalt an Wasser gegen die angewandte Menge Rohnaphthalin ergibt den Gehalt an Öl. Ist dieses weiter zu untersuchen, so wird das Pressen in einer besonderen Preßform vorgenommen, welche erlaubt, das abgepreßte Öl aufzufangen. Der sich hierbei ergebende Preßverlust wird ebenfalls als Öl gerechnet.

4. Erstarrungspunkt (Erst.-Pkt.). Für die Bestimmung des Erstarrungspunktes werden 100 g Preßnaphthalin (oder auch wasserfreies Rohnaphthalin) in einem Porzellan- oder Kupferbecher aufgeschmolzen und auf ca. 100° erhitzt. Sind nur Spuren oder einige Zehntelprozente Wasser vorhanden, so kann man diese entfernen, indem man unter Rühren das Erhitzen bis auf ca. 120—130° fortsetzt;

bei größeren Mengen Wasser muß es erst durch Pressen (zugleich mit dem Öl) entfernt werden. Sind derartige Erstarrungspunkte dauernd und in größerer Anzahl zu machen, so empfiehlt sich zum Aufschmelzen ein passend eingerichtetes elektrisches Heizbad, das so berechnet ist, daß eine bestimmte Temperatur — z. B. 120° — nicht überschritten wird (Abb. 41). Das geschmolzene Naphthalin läßt man unter fortwährendem Umrühren mit einem in 0,2° geteilten abgekürzten Thermometer (60—90°) abkühlen; das Quecksilber fällt erst etwas unter den Erstarrungspunkt, steigt dann mit einsetzender Krystallisation und bleibt einige Zeit bei einer bestimmten Temperatur stehen; diese wird als Erstarrungspunkt abgelesen.

5. Benzolunlösliches. Das aus dem Teer in den Teerdestillationen erhaltene Rohnaphthalin enthält höchstens Spuren von nicht in Benzol löslichen Substanzen. Dagegen ist das auf den Koksanstalten anfallende Waschöl- und Gasrohnaphthalin manchmal recht stark verunreinigt; es enthält nicht selten größere Mengen von Staub, Flugasche, Staubkohle usw., was durch eine sachgemäße Lagerung vermieden werden könnte. Auch wenn derartige Naphthaline vor der Weiterverarbeitung aufgeschmolzen werden, so setzen sich diese Verunreinigungen nicht vollständig ab; auf jeden Fall bedeuten sie eine Wertverminderung des Rohnaphthalins.

20 g des abgepreßten (oder 50 g wasserfreies) Rohnaphthalin werden in 200 ccm heißem Benzol gelöst; die Lösung wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Rückstand wird mit heißem Benzol nachgewaschen; das Filter wird getrocknet und zurückgewogen.

Die Weiterverarbeitung des Rohnaphthalins besteht in einer Entfernung der beigemischten Öle; diese erfolgt entweder durch Zentrifugieren oder durch Pressen. Im ersten Falle erhält man das zentrifugierte Naphthalin, im zweiten das Preßnaphthalin; bei letzterem unterscheidet man zwischen Kaltpreßgut und Warmpreßgut, je nachdem, ob das Pressen bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur erfolgt.

2. Handelsprodukte

3. Zentrifugen-Naphthalin und Preßnaphthalin

1. Probenahme. Bei dem in loser Form anfallenden Zentrifugennaphthalin erfolgt die Probenahme mittels eines Stechers, mit dem an verschiedenen Stellen Probe genommen wird. Bei Preßnaphthalin (in Kuchenform) ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die einzelnen

Kuchen eines Preßganges nicht immer den gleichen Erst.-Punkt haben, und daß auch innerhalb eines Kuchens an den verschiedenen Stellen verschiedene Werte gefunden werden können. Dies ist besonders der Fall bei Preßnaphthalin mit einem Erst.-Punkt unter 79° (sog. Amerikaqualität); bei einem solchen Produkt mit einem durchschnittlichen Erst.-Punkt von 78,1° wurden z. B. bei den Kuchen eines Preßganges Werte gefunden, die zwischen 77,3° und 78,8° lagen. Bei einem Erst.-Punkt über 79° ist das gepreßte Material viel einheitlicher, so daß praktisch kaum noch ein Unterschied zwischen den einzelnen Kuchen besteht.

Erfolgt der Versand des Preßnaphthalins in ganzen Kuchen, so benutzt man bei der Probenahme mit Vorteil eine kleine elektrische Handbohrmaschine; jeder zehnte Kuchen wird einmal im Mittelpunkt und zweimal ungefähr 5 cm vom Rande entfernt angebohrt, und zwar derartig, daß das Bohrgut direkt in eine untergestellte, mit Blech ausgeschlagene Kiste fällt. Die Sammelprobe wird gut durchgemischt und auf drei luftdicht verschließbare Blechbüchsen zu je 1 kg aufgeteilt, die ganz gefüllt sein müssen. In Ermangelung einer solchen Bohrmaschine legt man beim Beladen oder beim Abladen jeden zwanzigsten Kuchen auf die Seite und schneidet mit der Säge einen Oktanten heraus; die Probestücke werden gesammelt, zerschlagen, auf der Mühle gemahlen oder auf einer Eisenplatte gestampft. Das Probegut wird in einer mit Blech ausgeschlagenen Kiste gesammelt, gut durchgeschaufelt, geteilt und weiter zerkleinert, schließlich werden Blechbüchsen zu je 1 kg gefüllt und versiegelt. Die Herrichtung des Probegutes muß möglichst rasch erfolgen, das gepulverte Naphthalin darf nicht längere Zeit an der Luft liegenbleiben, da der Erst.-Punkt bei Preßnaphthalin mit niedrigem Erst.-Punkt (z. B. 78,5°) leicht hierbei um einige Zehntel Grade steigt. Bei Warmpreßgut über 79° ist dieses Ansteigen des Erst.-Punktes kaum mehr zu beobachten.

Preßnaphthalin gelangt auch in Stücken von verschiedener Größe zum Versand, wobei die Kuchen vorher zerkleinert werden. Für die Untersuchung einer solchen Sendung genügt es dann nicht, ein „repräsentatives Stück" der ganzen Sendung zu untersuchen, vielmehr muß man eine größere Anzahl Probestücke nehmen, wobei darauf zu achten ist, daß es nicht lauter Randstücke sind.

2. Bestimmung des Wassers. Normalerweise enthält weder das zentrifugierte Naphthalin, noch das Preßnaphthalin Wasser; da dieses den Erstarrungspunkt herabsetzt, so muß vor der Bestimmung desselben eine Untersuchung auf Wasser angesetzt werden; diese erfolgt nach S. 97.

3. Erstarrungspunkt. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes erfolgt nach S. 125 mit dem Unterschied, daß das verwendete Thermometer etwa von 69—87° reicht und in 0,1° geteilt ist. Hierbei soll soviel Naphthalin angewendet werden, daß nach dem Schmelzen das Thermometer möglichst bis zu derjenigen Temperatur eingetaucht werden kann, welche dem Erstarrungspunkt entspricht; hierdurch

wird die immer unsichere Korrektur für den herausragenden Teil des Quecksilberfadens vermieden.

Enthält das Naphthalin geringe Mengen von Wasser, so müssen diese durch Erwärmen auf ca. 120° und Rühren ausgetrieben werden; beim Trocknen des gepulverten Naphthalins während 24 Stunden in einem mit Naphthalin gefüllten Exsiccator, wie es z. B. die amerikanische Zollbehörde für diesen Fall vorschreibt, wurde immer ein zu hoher Erstarrungspunkt gefunden, so daß diese Methode nicht empfohlen werden kann. Zudem ist sie für Betriebsproben wegen der vorgeschriebenen Trocknungsdauer nicht brauchbar.

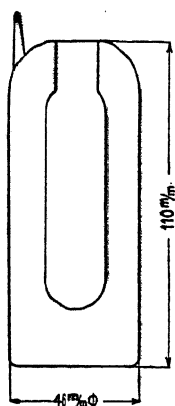



Abb. 42. Evakuiertes Gefäß nach Shukoff

Neben der angegebenen Apparatur, die für Betriebsproben die bequemste ist, wird für die Bestimmung der Erstarrungspunkte gelegentlich ein Gefäß nach Shukoff (doppelwandiges, evakuiertes Glasgefäß, s. Abb. 42) vorgeschrieben, in welches das geschmolzene Naphthalin eingegossen wird. Die amerikanische Zollbehörde schreibt eine Apparatur vor, welche ähnlich derjenigen für Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung ist. Das gepulverte Naphthalin wird in das innere Reagensglas eingefüllt und im Wasserbad aufgeschmolzen; die Probe wird dann in das weite Reagensglas eingesetzt, das sich in einem Wasserbad von 60° befindet (Abb. 43). Werden bei den verschiedenen Ausführungsformen der im Prinzip immer gleichen Methode die erforderten Korrekturen angebracht, so stimmen die erhaltenen Resultate praktisch überein.

4. Verdampfungsrückstand: 10 g Naphthalin werden in eine Platinschale eingewogen und im Luftbad langsam sublimiert. Man erhitzt dann die Schale noch 1/4 Stunde bei ca. 250° und wägt nach dem Abkühlen zurück.

5. Asche: Der Rückstand von 4. wird auf dem Gebläse, besser jedoch in einer elektrischen Muffel, bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Da es sich hierbei um sehr geringe Auswagen handelt, ist es notwendig, die Schale nach dem Entfernen der Asche zurückzuwägen, um einen etwaigen Glühverlust derselben berücksichtigen zu können.

4. Reinnaphthalin und Schuppennaphthalin

Während das Preßnaphthalin ein Rohnaphthalin ist, dem durch Pressen das beigemischte Öl bis zur Erreichung des gewünschten Erstarrungspunktes entzogen wurde, stellt das Reinnaphthalin ein

durch Behandlung mit Chemikalien gereinigtes Produkt dar. Zu seiner Herstellung wird Preßnaphthalin aufgeschmolzen, in einem Wäscher mit Schwefelsäure und Lauge behandelt und redestilliert. Das Destillat wird entweder in besonderen Formen aufgefangen und aus diesen nach dem Abkühlen entleert oder auf langsam rotierenden Kühltrommeln rasch abgekühlt und durch Messer abgeschabt.

1. Probenahme. In den Handel kommt das Reinnaphthalin gewöhnlich in gemahlenem Zustand als weißes Krystallpulver. In diesem Falle ist die Probenahme einfach: mit Hilfe des schon öfters erwähnten Stechers nimmt man eine bestimmte Anzahl von Proben, bei ganzen Wagenladungen und Verladung in Säcken z. B. aus jedem zehnten Sack, mischt das Probegut gut durch und verteilt es dann auf die vorgesehene Anzahl von Flaschen, meist drei Stück, die versiegelt werden. Bei Verladung in Blöcken, sog. Blocknaphthalin, ist es nicht statthaft, wahllos von einigen Blöcken je ein Stück abzuschlagen, da der Erstarrungspunkt innerhalb eines Blockes nicht gleich ist. Das bei der Destillation in derartigen Formen (Abb. 44) abgegossene Naphthalin erstarrt nämlich nur langsam; im Innern des Blockes entsteht ein Hohlraum, um den herum der Erstarrungspunkt etwas niedriger ist, weil sich hier Mutterlauge ansammelt (Abb. 45). Bei der Untersuchung ganzer Wagenladungen nimmt man etwa jeden fünfzigsten Block, schneidet aus ihnen abwechselnd oben, aus der Mitte und unten eine etwa 3 cm breite Scheibe heraus; die so erhaltenen Stücke werden gepulvert und in üblicher Weise auf Probemuster hergerichtet.

Abb. 43. Apparatur zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Naphthalin

2. Erstarrungspunkt. Bestimmung nach S. 127.

3. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Naphtha-

lin sulfuriert; die so erhaltene Lösung soll höchstens rosa bis schwach rötlich sein. Die Probe wird verschieden ausgeführt: z. B. werden 3 g fein gepulvertes Naphthalin mit 3 ccm chemisch reiner (farbloser) konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagensglas übergossen; die Mischung wird unter öfterem Schütteln in einem siedenden Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Beobachtung der Farbe erfolgt in der Durchsicht. Für die nähere Kennzeichnung der Farbe hat man Farbtypen aufgestellt, die aus einer Lösung von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat in Wasser bestehen. Zur Herstellung der Typen verwendet man zwei Stammlösungen: Lösung I ent-

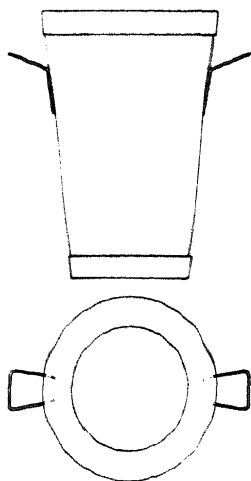



Abb. 44. Gußform für Blocknaphthalin

Abb. 45. Querschnitt durch Blocknaphthalin

hält 1 g Permanganat, Lösung II 10 g Bichromat im Liter. Je 10 ccm dieser Lösungen werden gemischt und geben die Stammlösung III, die mit destilliertem Wasser auf bestimmte Volumina verdünnt wird (Tab. 41).

Tabelle 41

Type	Farbenbezeichnung	durch Auffüllen von Lösung III auf
I	dunkelrot	50 ccm
II	rot	150 „
III	hellrot	350 „
IV	rosa	700 „
V	schwach rosa	1400 „

Die Typen sind nicht haltbar und müssen für jede Probe frisch angesetzt werden.

Manche vollkommen einwandfreie Reinnaphthaline geben bei der Sulfurierung eine Lösung, deren Farbe grünstichig ist, so daß sie mit obigen Typen nicht verglichen werden können; diesen kommt demnach nur eine beschränkte Bedeutung zu.

4. Verdampfungsrückstand und Asche werden wie bei Preßnaphthalin bestimmt (s. S. 128).

Schuppennaphthalin oder sublimiertes Naphthalin

wird beim Sublimieren von mit konzentrierter Schwefelsäure und Lauge gewaschenem Preßnaphthalin oder von Reinnaphthalin in den sog. Sublimationskammern in Form von dünnen, durchsichtigen Blättern erhalten und dient als Konservierungsmittel für Pelze usw. Seine Beurteilung erfolgt nach Aussehen und Erstarrungspunkt (wie bei Reinnaphthalin).

F. Phenol, Kresole, Xylenole

1. Roh- und Zwischenprodukte

Einleitung. Mit dem Ausdruck Phenole bezeichnet man diejenigen Abkömmlinge des Benzols und seiner Homologen, die durch Ersatz eines Kernwasserstoffes durch die Hydroxylgruppe abgeleitet werden können; es sind dies: das Phenol selbst ($C_6H_5 . OH$), die drei isomeren Kresole ($C_6H_4 . OH . CH_3$) und die Xylenole. Sie werden teils als Reinprodukte, teils in Form von Gemischen aus dem Kokereiteer gewonnen.

Die Hauptmenge des Phenols geht heute in die Kunstharzindustrie (Bakelite, Resite), ein Teil wird zur Erzeugung von Salizylsäure und von Pikrinsäure verwendet. Die Kresole finden ebenfalls Verwendung in der Kunstharzindustrie, dann als Absorptionsmittel bei der Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel — Verfahren von Brégeat — zur Herstellung von Sprengstoffen — Trinitro-m-Kresol —, bei der Erzeugung von Netzmitteln für die Textilindustrie und schließlich für die Erzeugung von Desinfektionslösungen (Lysole), Schädlingsbekämpfungsmitteln u. dergl. Für einzelne dieser Verwendungsgebiete kommen auch Xylenole in Betracht.

Die Menge des im Kokereiteer enthaltenen Phenols und der Kresole ist gering; bei den steigenden Anforderungen der Kunstharzindustrie konnte das aus dem Rohteer gewonnene Phenol die Nachfrage nicht mehr decken. In dem Abfallwasser der Kokereien hat

man eine nicht unbedeutende Quelle für Phenol gefunden; die Herstellung von Phenol aus Benzol, entweder nach dem alten Verfahren durch Sulfurierung und Natronschmelze, oder durch Chlorieren (siehe S. 14) liefert ebenfalls bedeutende Mengen dieses Stoffes; die für dieses Produkt übliche Bezeichnung als „synthetisches Phenol" soll es von dem aus Teer gewonnenen „Teerphenol" unterscheiden.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Handelsphenole aus dem Kokereiteer dienen die bei der alten Blasendestillation als Mittelöl und als Schweröl bezeichneten Fraktionen nach entsprechender Aufarbeitung — Entfernung des Naphthalins und Einfraktionierung der Öle zu einer als Karbolöl bezeichneten Fraktion. Bei der kontinuierlichen Röhrendestillation, auch bei der neuzeitlichen diskontinuierlichen Kolonnendestillation, wird das Karbolöl direkt gewonnen. Dieses wird mit Natronlauge verrührt, wobei die Phenole als Phenolate in Lösung gehen; da die hierbei entstehende „Karbolnatronlauge" geringe Mengen von Neutralölen und von Pyridinbasen aufnimmt, wird sie „klargedampft"; aus der klargedampften Lauge werden die Phenole durch Einleiten von Kohlensäure als Rohkarbolsäure in Freiheit gesetzt, „aussaturiert". Die Rohsäure wird durch wiederholte fraktionierte Destillation auf Handelsprodukte aufgearbeitet. Die beim Aussaturieren anfallende Sodalauge wird kaustiziert, d. h. durch Kochen mit Calciumoxyd wieder in NaOH umgewandelt; der ganze, in Abb. 46 schematisch wiedergegebene Arbeitsprozeß kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

1. $2\,C_6H_5OH + 2\,NaOH = 2\,C_6H_5ONa + 2\,H_2O$
2. $CaCO_3 = CaO + CO_2$
3. $2\,C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O = 2\,C_6H_5OH + Na_2CO_3$
4. $Na_2CO_3 + CaO + H_2O = 2\,NaOH + CaCO_3$

Theoretisch könnte der Prozeß als ein vollständiger Materialkreisprozeß geführt werden; in Praxis wird jedoch das im Kaustizierprozeß (Gl. 4) anfallende Calciumkarbonat wegen seines hohen Wassergehaltes verloren gegeben.

Nomenklatur. In der Bezeichnung der Handelsprodukte werden vielfach chemische, technische und handelsübliche Bezeichnungen nebeneinander angewendet; es empfiehlt sich deshalb, anzugeben, welches Produkt hier unter einem bestimmten Namen zu verstehen sein soll.

a) Saure Öle: ist die allgemeine Bezeichnung für die im Rohteer oder in Teerölen vorkommenden Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe; sie sind in verdünnter Natronlauge löslich.

b) Karbolsäure xproz.: ist als Handelsprodukt eine Lösung von sauren Ölen in Neutralöl mit einem Gehalt an sauren Ölen von x%.

c) Rohkarbolsäure: ist die Bezeichnung für die aus dem Teer bzw. aus Teerölen gewonnenen sauren Öle, die für sich allein noch keine Destillation durchgemacht haben; die wasserfreie Rohkarbolsäure besteht in der Hauptsache aus Phenol, den drei isomeren Kresolen und aus Xylenolen.

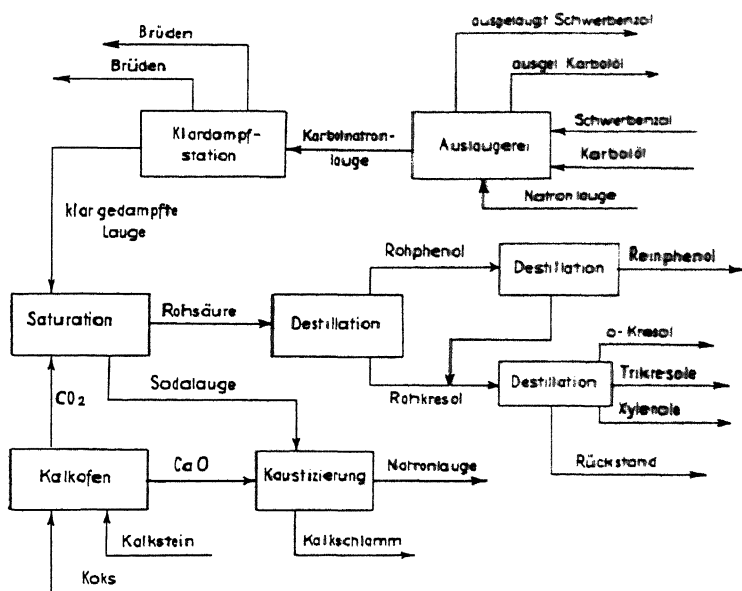



Abb. 46. Arbeitsschema für die Herstellung von Phenol und Kresol

d) Phenol: besteht entweder ganz oder doch zum größten Teil aus C_6H_5OH; im ersten Falle heißt es als Handelsprodukt: Reinphenol, im zweiten wird es durch seinen Erstarrungspunkt näher gekennzeichnet; so ist ein Phenol 33/35 ein Produkt mit einem Erstarrungspunkt zwischen 33 und 35° und einem Gehalt an Phenol von 87—90%.

e) Trikresol: besteht in der Hauptsache aus den drei isomeren Kresolen und kann neben diesen wechselnde Mengen von Phenol und von Xylenolen enthalten. Im allgemeinen unterscheidet man 2 Qualitäten: Trikresol D.A.B. IV (deutsches Arzneibuch IV) und Trikresol D.A.B. V; das letztere muß mindestens 50% m-Kresol enthalten.

f) Xylenol: besteht in der Hauptsache aus den verschiedenen isomeren Xylenolen, neben geringen Mengen von Kresolen.

I. Karbolöl. Die laufende Untersuchung des Karbolöls im Betrieb beschränkt sich auf die Feststellung des Gehaltes an sauren Ölen und an Pyridinbasen und eventuell die Ausführung einer Siedeanalyse; für die Beurteilung des Wertes eines fremden, z. B. eines zu kaufenden Karbolöles, ist es natürlich nicht gleichgültig, ob die sauren Öle phenolarm oder phenolreich sind: in diesem Falle ist es notwendig, eine eingehende Bewertungsanalyse vorzunehmen.

1. Siedeanalyse. 100 ccm werden in eine 250er-Kupferblase eingemessen und nach den bei Benzol näher dargelegten Grundsätzen (s. S. 194) destilliert, wobei die Temperatur von 10 zu 10% Destillat abgelesen wird.

2. Saure Öle. Die Bestimmung der sauren Öle erfolgt in der schon mehrere Male angegebenen Doppelkugelbürette (siehe S. 76). 100 ccm 10proz. Natronlauge werden eingefüllt, mit 5 ccm Benzol überschichtet und genau auf 100 ccm eingestellt; sie enthalten ca. 11 g NaOH und reichen zur Absättigung von 27,5 g Phenolen (mittleres Molekulargewicht 100) aus. Rechnet man beim Auslaugen mit einem 10proz. Überschuß, so fällt diese Menge auf rund 25 g; bei Anwendung von 50 ccm Öl reicht die angegebene Menge noch aus bei einem Gehalt an sauren Ölen im Karbolöl von rund 50%.

Sollte sich beim Absitzen eine Schlammschicht bilden, so ist eine neue Probe des Karbolöls überzudestillieren und das Destillat für die Bestimmung der sauren Öle zu nehmen.

3. Basen. Das nach 2. entsäuerte Karbolöl wird in eine zweite Doppelkugelbürette übergeführt, die genau 100 ccm 50proz. Schwefelsäure enthält; die Mischung wird 5 Minuten geschüttelt und gut absitzen gelassen.

4. Phenol-Kresol. 500—1000 g Karbolöl werden mit 10proz. Natronlauge ausgelaugt und nach S. 77 auf Rohkarbolsäure aufgearbeitet; die Bestimmung des Phenols und der Kresole geschieht nach S. 80.

Grundlagen für die Bestimmung von Phenol. Die erhaltene Rohsäure wird erst einer Siedeanalyse nach S. 138, dann einer Fraktionierung an der D.B.V.-Perlkolonne unterworfen; als Phenol-Kresol-Fraktion wird eine Fraktion bis 210° abgenommen. Eine zweite Fraktionierung gibt dann eine Fraktion bis 200°, die alles Phenol enthält. Grundsätzlich handelt es sich hierbei um ein häufig vorkommendes Problem, nämlich um die Abtrennung eines

niedrig siedenden Bestandteiles aus einem Gemisch mit höher siedenden Anteilen durch fraktionierte Destillation. Die Schnittemperatur für die Phenolfraktion hängt von der Zusammensetzung der Rohsäure

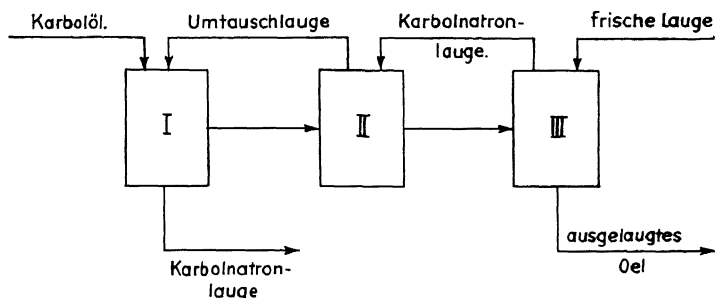



Abb. 47. Diskontinuierliche Auslaugung von Karbolöl

bzw. der Fraktion bis 210° ab und muß derart gewählt werden, daß mit Sicherheit alles Phenol in dieser Fraktion enthalten ist. Diese Schnittemperatur hängt zudem von der Wirksamkeit des benutzten Fraktionieraufsatzes ab; diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß

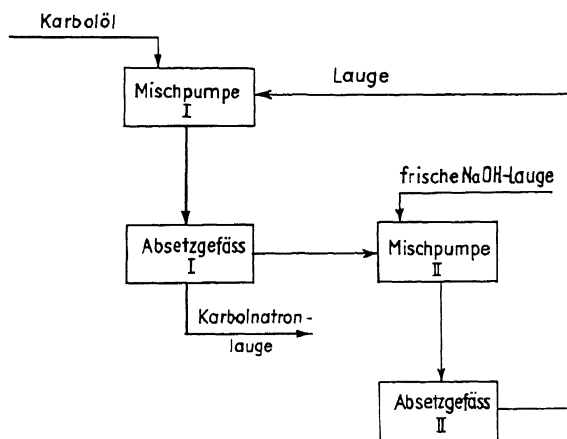



Abb. 48. Kontinuierliche Auslaugung von Karbolöl

bei normaler Zusammensetzung der Rohsäure in einer an der D.B.V.-Perlkolonne abgenommenen Fraktion bis 200° alles Phenol enthalten ist. Die Menge des Phenols in der Fraktion bis 200° wird auf Grund des Erstarrungspunktes dieser Fraktion nach der Beziehung:

$$\% \text{ Phenol} = 1{,}7 \,.\, \text{Erstarrungspunkt} + 31$$

ausgerechnet.

Bei einer normalen Rohkarbolsäure aus Kokereiteer enthält die Fraktion bis 200° neben o-Kresol schon ziemliche Mengen von m- und p-Kresol; die Folge davon ist, daß der Erstarrungspunkt tief liegt und nicht mehr genau bestimmt werden kann. Aus diesem Grund fügt man zu einem aliquoten Teil der Fraktion —200° eine bestimmte Menge Reinphenol (Erstarrungspunkt mindestens 40,5°) hinzu; aus dem Erstarrungspunkt dieser Mischung ergibt sich ihr Gehalt an Reinphenol, von welchem das zugesetzte Reinphenol abgezogen wird; die Differenz entspricht dann dem Gehalt an Reinphenol in der angewandten Menge Fraktion —200°, woraus dann der Gehalt an Phenol in der Rohsäure berechnet werden kann[82]).

II. Auslaugerei. Zum Herauslösen der sauren Öle benutzt man allgemein eine ca. 10proz. Natronlauge und arbeitet sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich nach Schema Abb. 47 bzw. Abb. 48.

Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise wird das Öl in drei Stufen ausgelaugt. In Stufe I kommt es in Berührung mit einer aus Stufe II herrührenden, fast vollständig abgesättigten Lauge, die als Umtauschlauge bezeichnet wird. Diese Lauge enthält eine bestimmte Menge Phenol und Kresol; kommt sie mit einem frischen Öl zusammen, so wird ein Teil des in ihr enthaltenen Kresols gegen Phenol ausgetauscht, da dieses stärker sauer ist als die Kresole (Dissoziationskonstante des Phenols bei 20°: $1{,}2 \cdot 10^{-10}$, der Kresole $0{,}6$—$1{,}0 \cdot 10^{-10}$). In der II. Stufe wird das vorbehandelte Karbolöl mit einer nur schwach abgesättigten Lauge behandelt, die aus Stufe III stammt; in Stufe III endlich wird das fast fertig ausgelaugte Öl mit frischer Lauge zusammengebracht.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise läuft das Karbolöl zusammen mit einer teilweise schon abgesättigten Lauge durch die Mischpumpe I, wird von der Lauge durch Absitzen in dem Absetzgefäß I getrennt, fließt von diesem mit frischer Lauge zur Mischpumpe II, trennt sich in Gefäß II, während die Lauge der Pumpe I zugeführt wird.

1. Bestimmung der sauren Öle: geschieht durch Ausschütteln mit Natronlauge nach S. 76; für den Fall, daß das Öl etwas Wasser enthalten sollte, ist dieses vor der Untersuchung durch Destillation zu entfernen.

2. Bestimmung von Phenol und Kresol. Um festzustellen, wieviel Phenol und Kresol noch in dem ausgelaugten Öl ent-

[82]) Über die Erst.-Kurven von Phenol-Kresol-Mischungen s. S. 146.

halten ist, muß eine größere Menge in Arbeit genommen werden, so daß für die Fraktionierung der Rohsäure ca. 100—150 g zur Verfügung stehen; die weitere Aufarbeitung geschieht nach S. 80.

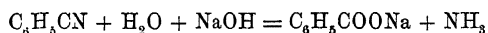
3. Bestimmung der Basen: nach S. 134.

III. Klardampfen der Karbolnatronlauge. Die in der Auslaugerei anfallende rohe Karbolnatronlauge enthält neben Pyridinbasen auch Neutralöle, von denen sie vor der Weiterverarbeitung befreit werden muß. Zu diesem Zwecke wird sie einem Mehrkörperverdampfer zugeleitet; die hierbei erhaltenen Brüden, welche Neutralöl, Basen und etwas Phenol enthalten, werden dem Betrieb wieder zugeführt; die klar gedampfte Lauge geht zur Saturation.

1. Klarlöslichkeit. Enthält die Lauge noch Neutralöle und Basen, so gehen diese beim Aussaturieren in die Rohsäure über; aus einer derartigen Säure erhaltene Fertigprodukte sind nicht klar in Natronlauge löslich.

5 ccm Lauge werden mit 45 ccm destilliertem Wasser verdünnt, umgeschüttelt und stehen gelassen; bei Spuren von Neutralölen bzw. von Basen zeigt sich eine Trübung erst nach einiger Zeit.

2. Flüchtige Basen. In der klargedampften Lauge können neben Ammoniak noch flüchtige Pyridinbasen vorkommen. Das Ammoniak stammt aus dem im Karbolöl enthaltenen Benzonitril, das beim Auslaugen der sauren Öle zum Teil zu Benzoësäure und Ammoniak verseift wird:

$$C_6H_5CN + H_2O + NaOH = C_6H_5COONa + NH_3$$

Für bestimmte Handelsprodukte wird verlangt, daß sie keine oder doch möglichst wenig Basen enthalten; ein Ammoniakgehalt im Phenol wirkt ungünstig auf dessen Farbbeständigkeit ein.

100 ccm Karbolnatronlauge werden mit 200 ccm destilliertem basenfreiem Wasser und 50 ccm Natronlauge 1,4 versetzt und destilliert; das Destillat wird in 100 ccm Wasser aufgefangen so lange, bis ca. 200 ccm übergegangen sind, worauf auf 500 ccm aufgefüllt wird.

a) Gesamtbasen (gerechnet als Pyridin). 250 ccm der Lösung werden mit n/10 Schwefelsäure gegen Methylorange als Indikator titriert; 1 ccm entspricht 7,9 mg Pyridin.

b) Pyridinbasen. 250 ccm der Lösung werden mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt; dann fügt man tropfenweise und unter Umschütteln eine 5proz. Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, bis die Rotfärbung (verursacht durch das Ammoniak) verschwunden ist. Das Ammoniak bildet mit Quecksilberchlorid eine unlösliche Ver-

bindung, die nach einiger Zeit abfiltriert werden kann; das Filtrat wird wie unter a) titriert.

c) Ammoniak: ergibt sich aus der Differenz der beiden vorhergehenden Titrationen.

IV. Saturation. Die fertige Karbolsäure wird in die Saturateure — stehende zylindrische Gefäße — gefüllt und mit Kohlensäure behandelt; die Saturateure sind so eingerichtet, daß jeder von ihnen der Reihe nach als 1., 2. usw. geschaltet werden kann, wodurch die bestmögliche Ausnützung der Kohlensäure gegeben ist. Die so erhaltene Rohsäure wird, nach dem Abtrennen der Sodalauge, mit etwas Wasser versetzt und einer Nachsaturation unterworfen, um noch Reste von Natriumphenolat zu zersetzen. Da sie auch dann noch ziemlich viel Wasser bzw. verdünnte Sodalauge enthält, wird sie schließlich mit Schwefelsäure vorsichtig abgestumpft; die zur Destillation kommende Rohsäure soll möglichst neutral sein. Ist sie alkalisch, so lagern sich Phenolate an den Heizkörpern der Blasen ab, die den Wärmeübergang verschlechtern; ist sie dagegen sauer, so tritt besonders gegen Ende der Destillation schweflige Säure auf, welche die Apparatur korrodiert.

Untersuchung der Rohsäure

1. Wasser. Zu 100 g Rohsäure gibt man 50 ccm Benzol und destilliert in der auf S. 74 beschriebenen Apparatur, bis das Thermometer 180° zeigt.

2. Siedeanalyse. Die Siedeanalyse der Rohkarbolsäure, sowie der Kresole wird in einer Apparatur durchgeführt, welche der von Bannow für Handelsbenzole ausgearbeiteten (s. S. 194) nachgebildet ist. Als Siedegefäß dient eine Kupferblase von rund 250 ccm Inhalt; als Thermometer werden abgekürzte Thermometer benutzt mit einstellbarer Skala, als Kühler ein Luftkühler.

Die Einstellung der Thermometer erfolgt in der Art, daß vor der eigentlichen Destillation in einer gleichen Blase und in derselben Apparatur 100 ccm reines Anilin destilliert werden; sind hierbei 50 ccm übergegangen, so wird das Thermometer auf 184,4° eingestellt, welche Temperatur dem Siedepunkt Kp. 760 korr. des Anilins entspricht. Destillationstempo ist immer 2 Tropfen in der Sekunde.

3. Klarlöslichkeit. 30 g Karbolsäure werden mittels 50 ccm Natronlauge 1,4 in Lösung gebracht und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Für die Beurteilung des Grades der Trübung gießt man diese Lösung in einen Hehner-Zylinder (Abb. 49), den man 5 cm über

einem Stück weißen Papieres aufstellt, auf welches mit roter Tinte ein Kreuz in einem Kreis aufgezeichnet ist — Strichdicke 2 mm —. Man läßt dann die Lösung ablaufen, bis Kreis und Kreuz in der Durchsicht von oben deutlich sichtbar sind. Die Lösung ist:

klar bei einem Stand von	105 ccm und darüber
fast klar	75—105 ccm
schwach trüb	45—75 "
trüb	unter 45 "

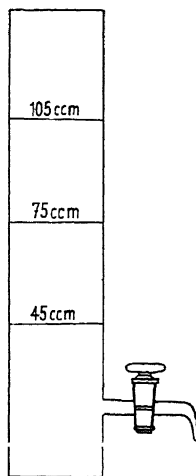
4. Pyridinbasen und neutrale Substanzen. 100 g Rohsäure werden in 10proz. Natronlauge gelöst und mit Wasserdampf in einen zweiten Destillationskolben überdestilliert. Das Destillat wird angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert; dieses zweite Destillat wird in einem, am unteren Ende verengten Meßzylinder aufgefangen und mit Kochsalz gesättigt. Der Zylinder wird verkorkt und umgedreht, wobei die neutralen Öle und etwa vorhandenes Naphthalin in den verengten Teil aufsteigen. Zwecks Bestimmung der Basen macht man den Rückstand von der zweiten Destillation mit Natronlauge alkalisch und destilliert etwa 100 ccm ab; das Destillat wird in n/1 Schwefelsäure aufgefangen, deren Überschuß gegen Methylorange zurücktitriert wird.

Abb. 49 Hehner-Zylinder

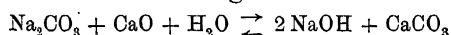
5. Gesamtnatron. Die wasserhaltige Rohsäure enthält geringe Mengen von Natriumkarbonat und von Natriumphenolat, wenn sie nicht vollständig mit Schwefelsäure abgestumpft wird. Aber auch in diesem Falle geht das Natron als solches verloren. 100 g Rohsäure werden im Scheidetrichter mit 200 ccm Benzol gemischt; die Lösung wird mit 50 ccm n/1 Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dem Abziehen der Säure zweimal mit je 50 ccm Wasser nachgewaschen. Die wäßrigen Lösungen werden vereinigt, mit Wasserdampf destilliert, zwecks Entfernen der gelösten Phenole, und nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung werden mit n/1 Schwefelsäure gegen Methylorange titriert; Verbrauch a ccm: % NaOH = 0,4 a.

V. Nebenbetriebe. Die für die Aussaturierung der Rohsäure benötigte Kohlensäure wird in einem Kalkofen durch Brennen von Kalkstein erzeugt, wobei gleichzeitig das für die Kaustizierung der Sodalauge erforderte Calciumoxyd anfällt.

a) Kalkofenbetrieb. Was den Betrieb des Kalkofens anbelangt, so soll hierbei ein möglichst schwefelarmer Koks Verwendung finden; aus der entstehenden schwefligen Säure bzw. Schwefel-

säure bildet sich Calciumsulfat, das hernach beim Kaustizieren sich mit dem Natriumkarbonat zu Calciumkarbonat und Natriumsulfat umsetzt und so Veranlassung zu Natronverlusten gibt. Enthält der Kalkstein größere Mengen von Aluminiumoxyd und von Kieselsäure, so können auch diese Ursache zu Natronverlusten geben, indem sie beim Kaustizieren komplexe Na-Al-Ca-Silikate bilden, die zum Teil unlöslich sind und mit dem Kalkschlamm abfiltriert werden. Manche Kalksteine geben einen Kalk, der sich nur schwer löschen läßt, andere wieder einen solchen, der beim Kaustizieren Schwierigkeiten macht, indem das gebildete Calciumkarbonat sich nur langsam absetzt.

Vor der Verwendung eines neuen Kalkes ist derselbe deshalb immer auf seine Verwendbarkeit nach obigen Gesichtspunkten zu prüfen.

b) Kaustizierung. Die Umsetzung der Sodalauge mit CaO erfolgt in großen, stehenden Behältern, in welche der Kalk in Eisenkörben eingehängt wird, und deren Inhalt mit Dampf erhitzt und zugleich gerührt wird. Die Umsetzung:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + CaCO_3$$

ist reversibel; die Menge des gebildeten Hydroxyds ist abhängig von der Konzentration der Sodalösung, in dem Sinne, daß sie bei niedrigen Konzentrationen größer ist als bei höheren. Nach H. Walter[83]) beträgt die im äußersten Falle erreichbare Umsetzung bei einer Anfangskonzentration von

26,3 g/100 ccm	82,6 %
23,1 „ „	84,8 %
20,8 „ „	86,5 %
18,3 „ „	90,3 %
11,6 „ „	95,0 %

Untersuchung der Sodalauge

1. Gesamtalkali. 5 ccm Lauge werden mit destilliertem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt und mit n/1 Schwefelsäure gegen Methylorange als Indikator titriert. 1 ccm entspricht 0,04 g NaOH bzw. 0,053 g Na_2CO_3.

Untersuchung der Natronlauge

1. Gesamtalkali. 5 ccm Lauge werden mit destilliertem Wasser stark verdünnt und mit n/1 Schwefelsäure gegen Methylorange als Indikator titriert. Verbrauch a ccm.

2. NaOH. 5 ccm Lauge werden mit ca. 200 ccm Wasser verdünnt und zwecks Ausfällen des Karbonats mit einem kleinen Überschuß an 10proz. Bariumchloridlösung versetzt. Ohne den Niederschlag ab-

[83]) Chemiker-Ztg. **46**, 202 (1922).

zufiltrieren, titriert man das nicht veränderte NaOH mit n/1 Oxalsäure gegen Phenolphthalein; Verbrauch b ccm.

Gehalt an NaOH: b . 0,04 . 20 = 0,8 b g/100 ccm.

Gehalt an Na_2CO_3 (a—b) . 0,053 . 20 = 1,06 (a—b) g/100 ccm.

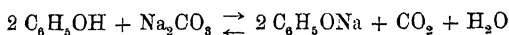
Die Bestimmung des Na_2CO_3 nach dieser Methode ist nicht besonders genau, da der Wert für das Karbonat aus einer Differenztitration berechnet wird und die Lösungen ziemlich stark gefärbt sind; für die praktische Überwachung des Kaustizierbetriebes genügt sie jedoch.

Untersuchung des Abfallkalkes

1. Alkali. 100 g des gut durchgemischten Abfallkalkes werden mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. 100 ccm der Mischung werden, bevor sich dieselbe absetzt, mittels einer Pipette mit weiter Öffnung abgemessen und mit 100 ccm Wasser verdünnt; in die Lösung leitet man $^1/_2$ Stunde CO_2, kocht 10 Minuten filtriert und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Wasser aus. In das Filtrat leitet man noch einmal CO_2 ein; trübt es sich noch, so wird erneut aufgekocht; im anderen Falle wird das klargebliebene Filtrat direkt mit n/1 Schwefelsäure gegen Methylorange als Indikator titriert: Verbrauch a ccm.

% NaOH 10 . a . 0,04 = 0,4 a.

VI. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Kohlensäure die Phenole aus ihren Na-Salzen verdrängt, ist bei höherer Temperatur das Umgekehrte der Fall: auf dieser Tatsache basiert ein in dem französischen Patent 693 734 beschriebenes Verfahren zur Isolierung der Phenole aus den Teerölen, das nur Na_2CO_2 benötigt und demnach ohne die Nebenbetriebe: Kalkofen und Kaustizierung auskommt. Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion:

$$2\,C_6H_5OH + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2\,C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O$$

nach rechts; wird hierbei die gebildete CO_2 entfernt, so kann theoretisch alles Phenol in Phenolat übergeführt werden. Das Verfahren arbeitet bei ca. 170° und 8 Atmosphären Druck; die CO_2 wird bei gewöhnlicher Temperatur in Karbolnatronlauge eingeleitet, aus der sie die Phenole in Freiheit setzt. Vergleicht man das untenstehende Schema Abb. 50 mit dem auf S. 133, so ergibt sich sofort die große Vereinfachung gegenüber dem bis jetzt üblichen Verfahren.

Infolge der höheren Azidität des Phenols gegenüber derjenigen der Kresole wird auch bei der obigen Druckextraktion das Phenol in bevorzugtem Maße herausgenommen.

VII. Handelsprodukte. Die Aufarbeitung der Rohkarbolsäure auf Handelsprodukte erfolgt durch fraktionierte Destillation; während früher hierfür eine ganze Reihe von Operationen erfordert war, hat die moderne Destillationstechnik deren Anzahl stark einzuschränken erlaubt. Dies wurde möglich durch die Anwendung hoher Fraktioniersäulen mit guter Fraktionierwirkung, zugleich mit Unterdruckdestillation. In der Praxis erfolgt die Destillation sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich; im allgemeinen arbeitet man so, daß in einem ersten Operationsgang Rohphenol und Rohkresol erzeugt werden, die dann in einer zweiten Operation auf Handelsprodukte aufgearbeitet werden.

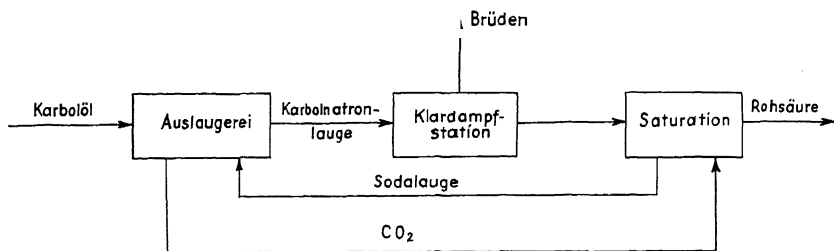



Abb. 50. Schematische Darstellung der Gewinnung von Rohkarbolsäure mittels Natriumkarbonat

2. Reinphenol

a) Probenahme. Liegt das Phenol in flüssiger Form vor, so ist die Probenahme einfach; eine derartige Probe wird bei der Herstellung genommen, und zwar entweder aus einer Vorlage oder beim Abfüllen in die Versandgefäße. Zum Versand kommt das Phenol in verzinkten Blechkannen oder in Blechtrommeln, seltener in Eisenfässern oder in Zisternen. Ist das Phenol erstarrt, so muß der ganze Inhalt des zu untersuchenden Behälters aufgeschmolzen werden. Bei kleinen Gefäßen erfolgt die Abkühlung ziemlich rasch, bei größeren — z. B. bei Trommeln von 100—200 kg — und im Sommer geht die Abkühlung sehr langsam vor sich und ist unter Umständen noch nicht vollendet, wenn die Sendung beim Empfänger ankommt. Beim Öffnen derartiger Trommeln findet man manchmal im Innern einen flüssigen Kern, der einen niedrigeren Erstarrungspunkt aufweist, als für Reinphenol vorgeschrieben. Die Krystallisation des Reinphenols setzt an den Wänden der Blechtrommeln ein; die so gebildete Schicht festen Phenols setzt die Geschwindigkeit des Wärmedurchganges von innen nach außen stark herab. Die Krystallisation im Innern schreitet dann

sehr langsam von außen nach innen vorwärts; die hierbei entstehende Mutterlauge sammelt sich mehr oder weniger gegen die Mitte hin an, bzw. sickert sie durch die Krystallmasse nach unten. Um in solchen Fällen eine einwandfreie Durchschnittsprobe zu nehmen, muß die ganze Trommel aufgeschmolzen werden, was bei größeren Gefäßen durch Stehenlassen an einem warmen Ort, bei kleineren in einem Luftbad oder auf einem Sandbad erfolgen kann. Liegt eine Sendung in Glasflaschen vor, so dürfen diese nicht zum Aufschmelzen auf eine heiße Fläche gestellt werden, da das am Boden schmelzende Phenol sich nicht ausdehnen kann und die Flaschen sprengt; derartige Musterflaschen setzt man in eine Blechbüchse und stellt sie mit dieser in einen Trockenschrank (Flaschen entkorken!).

b) Erstarrungspunkt. Das Phenol wird nach seinem Erstarrungspunkt beurteilt; Reinphenol muß mindestens 39,0° haben. Die Bestimmung desselben kann in folgender Weise erfolgen: Ca. 10 g der aufgeschmolzenen Probe werden in ein trockenes Reagensglas eingefüllt und unter Rühren mit einem in 0,1° geteilten Thermometer an der Luft frei abkühlen gelassen. Die Temperatur fällt langsam bis unter den Erstarrungspunkt: mit einsetzender Krystallisation steigt sie wieder und bleibt längere Zeit konstant. Die höchste Temperatur, bis auf welche das Quecksilber während der Krystallisation steigt, wird als Erstarrungspunkt bezeichnet. Die Bestimmung erfordert nur kurze Zeit, während welcher das Phenol kein Wasser anzieht; dieses würde den Erstarrungspunkt erniedrigen.

Bei Anwesenheit von Wasser wird der Erstarrungspunkt pro 0,1 % Wasser um 0,4° zu niedrig gefunden. Geringe Mengen Wasser können dadurch entfernt werden, daß man das Reinphenol, dessen Erstarrungspunkt, wie oben angegeben, bestimmt wurde, in dem Reagensglas über einer kleinen Flamme aufschmilzt, bis zum Sieden erhitzt; die sich in dem oberen Teile kondensierenden Dämpfe sind dann milchig trüb. Man erhitzt vorsichtig, bis die Trübung verschwunden ist, läßt erst an der Luft, dann unter fließendem Wasser abkühlen und bestimmt den Erstarrungspunkt von neuem; der jetzt gefundene Wert ist dann maßgebend.

c) Wasser. Ist in dem Phenol Wasser vorhanden, so ergibt sich dessen Menge aus den verschiedenen Werten, die für den Erstarrungspunkt vor und nach der Entwässerung gefunden werden; bis zu einem Erstarrungspunkt von ca. 35° entspricht 0,1% Wasser einem Unterschied von 0,4°. Für die direkte Bestimmung wägt man 100 g Phenol ab, fügt 50 ccm Benzol hinzu, das bei gewöhnlicher Temperatur mit

Wasser gesättigt wurde, und destilliert langsam in einer Apparatur nach Abb. 9 (S. 73), bis die Menge des Wassers nicht mehr zunimmt.

d) Löslichkeit in Wasser. Reinphenol 39/40°, das nurmehr Spuren von Kresol enthält, zeigt fast dieselbe Löslichkeit in Wasser, wie sie für chemisch reines Phenol von Rothmund[84]) festgestellt wurde. Nach den Anforderungen der verschiedenen Arznei-

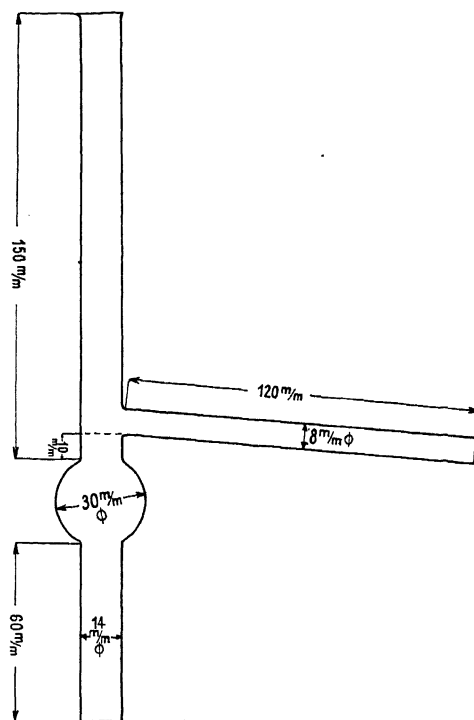



Abb. 51. Verlängertes T-Stück für die Siedeanalyse von Phenol

bücher soll 1 Teil Phenol in 15 Teilen Wasser ohne jede Trübung löslich sein; diese Bestimmung soll durch die Angabe der Temperatur (20°) ergänzt werden. 10 g Phenol werden in einen Schüttelzylinder eingewogen und mit 150 ccm Wasser in verschiedenen Anteilen versetzt; nach jeder Zugabe wird umgeschüttelt.

e) Klarlöslichkeit. Nach S. 138.

f) Siedeanalyse. Für die Kennzeichnung eines technischen Reinphenols genügt im allgemeinen der Erst.-Punkt. Wird daneben die Siedeanalyse verlangt, so kann diese nach folgender Vorschrift bestimmt werden:

[84]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 452 (1898).

100 ccm Phenol werden bei genau 50° abgemessen und in eine 150er-Kupferblase (s. S. 195) übergeführt. Der Meßzylinder wird gut abtropfen gelassen und weiterhin zum Auffangen des Destillates benützt. Als Verbindungsstück zwischen Kupferblase und Kühler benützt man ein verlängertes T-Stück (Abb. 51), in welches ein in 0,1° geteiltes und bei 180° geeichtes Thermometer so eingesetzt wird, daß der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befindet. Als Kühler dient ein Luftkühler von 80 cm Länge und 1,8 cm innerem Durchmesser. Der zum Auffangen des Destillates bestimmte Meßzylinder wird in ein mit Wasser gefülltes größeres Becherglas gestellt, dessen Temperatur nicht unter 45° sinken und nicht über 55° steigen soll. Destillationstempo: 2 Tropfen pro Sekunde. Die Umrechnung der Thermometerangaben auf Normaldruck erfaßt nach S. 193.

Beispiel:

Kp_{760} korr.	Anfang 181,1° 10%		181,8° 70%
	181,6° 20%		181,8° 80%
	181,6° 30%		181,9° 80%
	181,7° 40%		181,9° 90%
	181,8° 50%		182,3° 95%
	181,8° 60%		

g) G e r u c h. Das aus dem Kokereiteer hergestellte Reinphenol zeigt den typischen Karbolsäuregeruch, während das aus Benzol erhaltene synthetische Phenol einen typisch süßlichen Geruch aufweist. Der Geruch des Teerphenols wird durch ungenügendes Klardampfen der Karbolnatronlauge manchmal ungünstig beeinflußt, so daß diesem Arbeitsprozeß die entsprechende Sorgfalt zuzuwenden ist.

h) F a r b e. Die Farbe des Teerphenols ist direkt nach der Herstellung rein weiß; beim Stehen in direktem Sonnenlicht färbt es sich jedoch, je nach der Dauer der Einwirkung, rosa bis rot; die gleiche Erscheinung zeigt auch das synthetische Phenol. Diese Rotfärbung des Phenols ist ein sehr komplizierter Vorgang, der in seinem Ablauf durch die Anwesenheit von Spuren von Verunreinigungen beeinflußt wird. Grundsätzlich handelt es sich um einen Oxydationsvorgang; der hierzu benötigte Sauerstoff ist im geschmolzenen Phenol gelöst; beim Krystallisieren des Phenols scheidet er sich in Bläschen aus, die aus der Masse nicht entweichen können und an den Krystallnadeln deutlich sichtbar sind[85]). Besondere Versuche haben gezeigt, daß Reinphenol nach der Destillation im Luftstrom ca. 52 ccm Luft pro Liter mit ca. 29% Sauerstoff enthielt. Wird Phenol im Dunkeln destilliert (Destillationsapparatur aus blauem oder schwarzem Glas) und der Sauerstoff vorher durch längeres Durchleiten von Kohlensäure ver-

[85]) Damit soll die Möglichkeit einer „inneren" Oxydation des Phenols durch den im Molekül enthaltenen Sauerstoff nicht ausgeschlossen sein; die hierdurch bewirkte Rotfärbung tritt jedoch viel langsamer auf.

trieben, so wird ein Produkt erhalten, das sich bei längerem Stehen im Licht nur mehr sehr wenig färbt.

Neben dem Sauerstoff ist für das Auftreten der Rotfärbung Licht erfordert; die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch bestimmte Verunreinigungen, z. B. Eisen, beeinflußt.

Daß es sich bei der Rotfärbung um einen Oxydationsvorgang handelt, ergibt sich auch daraus, daß ein Zusatz von leicht oxydierbaren Stoffen, wie z. B. Zinnchlorür, das Auftreten der Rotfärbung verhindert.

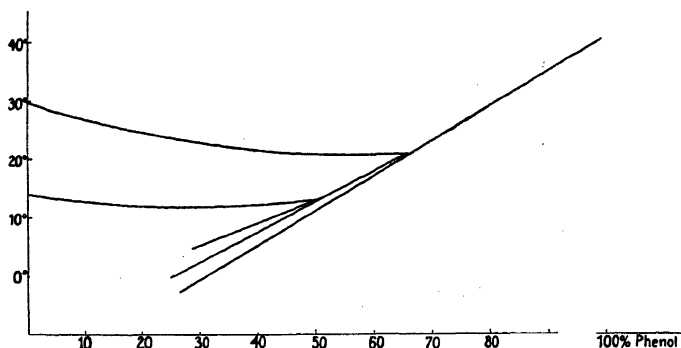



Abb. 52. Erstarrungspunkte von Phenol-o-Kresol und von Phenol-Trikresol

Von dieser sozusagen natürlicherweise auftretenden Verfärbung des Phenols sind diejenigen Verfärbungen zu unterscheiden, die auf typische Verunreinigungen zurückzuführen sind. Enthält das Phenol z. B. eine Spur Zinn (beim Abfüllen in verzinnte Blechkannen), so erscheint es leicht etwas graustichig. Violettes Phenol findet man manchmal am Boden gelöteter Trommeln; die Ursache der Verfärbung liegt darin, daß etwas Lötwasser bzw. Chlorammonium in der Trommel zurückgeblieben ist. Spuren von Ammoniak rufen sehr rasch Violettfärbung hervor; nach besonderen Versuchen genügt hierfür schon eine Menge von 0,001% und darunter (je nach der Zeit!).

3. Handelsphenole mit niedrigem Erstarrungspunkt

Neben dem Reinphenol 39/40° kommen Produkte mit niedrigerem Erstarrungspunkt in den Handel, die zwar noch in der Hauptsache aus Phenol bestehen, daneben aber schon nennenswerte Mengen Kresole enthalten. Derartige Produkte werden nach den Grenzen bezeichnet, innerhalb welcher sich ihr Erstarrungspunkt bewegen kann, z. B. als Phenol 33/35; ihre Untersuchung besteht hauptsächlich in der

Bestimmung des Erstarrungspunktes, der Klarlöslichkeit und eines eventuellen Wassergehaltes, und erfolgt wie bei Reinphenol.

a) Erstarrungskurve von Phenol-Kresol-Mischungen.

Der Bestimmung des Phenols in Phenol-Kresol-Mischungen wird die von Raschig herrührende Tabelle (s. S. 80) zugrunde gelegt, die in die Gleichung

$$\% \text{ Phenol} = 1{,}7 \cdot \text{Erst.-Pkt.} + 31$$

zusammengefaßt werden kann. Das Studium der Abhängigkeit des Erstarrungspunktes von Mischungen von Phenol und Trikresol verschiedener Zusammensetzung hat jedoch gezeigt, daß die Tabelle von Raschig nur unter bestimmten Voraussetzungen gültig ist. In Tab. 42 sind die Erstarrungspunkte derartiger Mischungen mitgeteilt; in Abb. 52 sind sie graphisch eingetragen.

Tabelle 42

Phenol	Trikresol [1])	% o-Kresol im Trikresol				
%	%	100	80	60	40	20
0	100	29,4	13,4	4,6	—4,1	—11,8
10	90	26,7	12,7	4,3	—2,7	— 9,6
20	80	24,3	11,7	4,2	—0,4	— 6,8
30	70	22,5	11,7	5,8	2,0	— 1,3
40	60	21,3	11,4	8,8	7,1	4,4
50	50	20,3	12,7	12,6	11,5	11,2
60	40	20,1	17,5	17,2	17,4	16,9
70	30	22,8	23,2	21,6	22,5	22,7
80	20	29,4	28,6	28,9	29,2	28,7
90	10	34,9	34,4	34,5	33,9	34,0
100	0	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5

[1]) Verhältnis von m- zu p-Kresol wie 60 : 40.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich folgendes:

a) Der Verlauf der Erstarrungspunktskurve des Systems Phenol-Trikresol ist von der Menge des in letzterem enthaltenen o-Kresols in starkem Maße abhängig (dasselbe gilt übrigens auch für p-Kresol).

b) Bei einem Gehalt des Trikresols an o-Kresol von rund 20% kann die Erstarrungspunktskurve von Phenol-Trikresol-Mischungen bis zu einem Gehalt von 20% Phenol herunter durch eine Gerade dargestellt werden, welche der Gleichung:

$$\% \text{ Phenol} = 1{,}7 \cdot \text{Erst.-Pkt.} + 31$$

praktisch entspricht.

c) Bis zu einem Gehalt an Phenol von 100—70% ist der Erstarrungspunkt der Mischungen Phenol-Trikresol praktisch unabhängig von der Zusammensetzung des Trikresols.

4. Phenolum liquefactum

ist Phenol, das durch Zusatz von Wasser verflüssigt wurde. Die Bestimmung des Gehaltes von Phenol kann durch Bromierung nach Koppeschaar[86]) erfolgen. Ca. 1 g des zu untersuchenden Musters wird im Wägefläschchen genau abgewogen, mit reinem, destilliertem Wasser in einen 1-Liter-Kolben gespült und auf 1000 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden in einen Bromierungskolben nach Weinkopf[87]) (Abb. 53) abpippetiert, mit 50 ccm einer in bezug auf Brom-n/10-Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat versetzt und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, indem man die Säure an der Wand des geneigten Kolbens einlaufen läßt. Der Hohlstopfen des Bromierungskolbens wird mit 10 ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung gefüllt, gut verschlossen, damit nichts abtropfen kann, und auf den Kolben aufgesetzt. Die zu bromierende Lösung wird dann unter fließendem Wasser vorsichtig umgeschüttelt, wobei die beiden Stopfen festzuhalten sind. Das durch die Schwefelsäure freigemachte Brom wird von dem Phenol unter Bildung von Tribromphenolbromid aufgenommen; man läßt $^1/_2$ Stunde stehen, lüftet dann den kleinen Stopfen, kühlt den Inhalt des Kolbens ab, wobei die Kaliumjodidlösung eingesaugt wird, läßt eine weitere Viertelstunde stehen, spritzt dann den Stopfen ab und titriert den Überschuß Jod mit n/10 Thiosulfat zurück. Verbrauch a ccm.

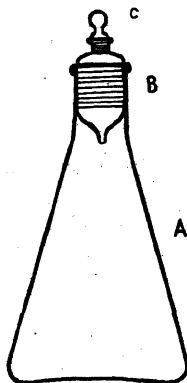
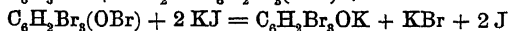
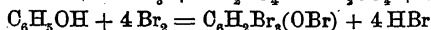
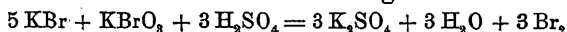



Abb. 53. Bromierungskolben nach Weinkopf

Die Bestimmung des Phenols nach Koppeschaar beruht auf folgenden Reaktionen:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,Br_2$$
$$C_6H_5OH + 4\,Br_2 = C_6H_2Br_3(OBr) + 4\,HBr$$
$$C_6H_2Br_3(OBr) + 2\,KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + 2\,J$$

1 Mol. Phenol verbraucht demnach 6 Atome Brom = 60 000 ccm n/10 Bromlösung; 1 ccm n/10 Bromlösung entspricht dann 1,58 mg Phenol. % Gehalt an Phenol im Phenolum liquefactum:

$$\%\ \text{Phenol}: \frac{3{,}16\,a}{\text{Einwage}}$$

5. Kresole

Der Siedepunkt von o-Kresol ($Kp_{760} = 190{,}1^0$) liegt um rund $8{,}5^0$ höher als derjenige von Phenol ($Kp_{760} = 181{,}4^0$) und um rund 10^0

[86]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 233 (1876).
[87]) Herst. Fa. Hugerstoff, Leipzig.

niedriger als derjenige von m- bzw. p-Kresol ($Kp_{760} = 200{,}5^0$ bzw. $201{,}1^0$). Während die beiden letzteren sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen lassen, kann man mit Hilfe gut wirkender Kolonnen ein fast reines o-Kresol auch betriebsmäßig herstellen; reines m- bzw. p-Kresol sind auf diesem Wege nicht erhältlich[88]).

Wird nach dem Abtrennen des o-Kresols die Destillation fortgesetzt, so erhält man weiter Fraktionen, die reich an m-Kresol sind und neben diesem fast nur mehr p-Kresol enthalten.

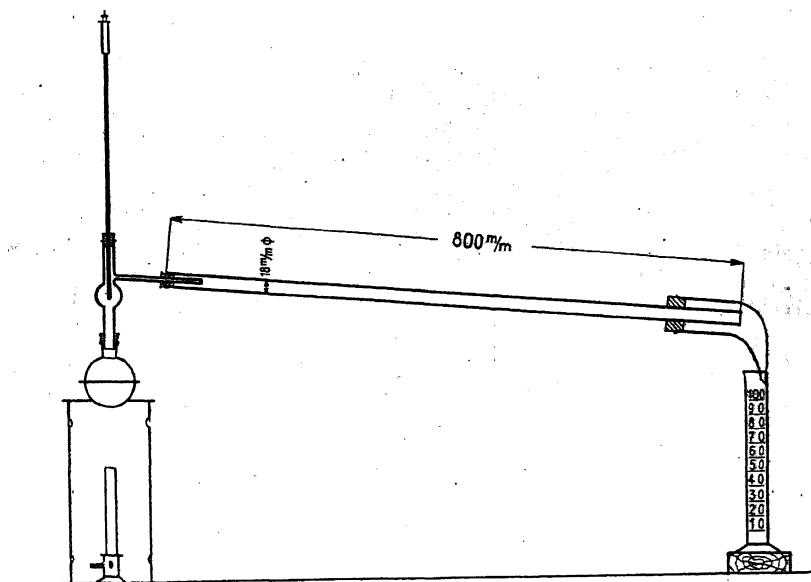



Abb. 54. Apparatur für die Siedeanalyse von Kresolen

Die Hauptmenge der Kresole kommt in den Handel als sog. Trikresole; es sind dies Mischungen der drei Kresole, die je nach den gestellten Anforderungen zusammengesetzt sind und die neben diesen Kresolen noch Phenol und Xylenole enthalten können.

6. o-Kresol

1. Siedeanalyse.

Die Bestimmung der Siedeanalyse des o-Kresols erfolgt nach Seite 138 (Apparatur s. Abb. 54).

88) Über die Darstellung von reinem m- bzw. p-Kresol s. Spielmann, The Constituents of Coal Tar, S. 127 ff.

2. Erstarrungspunkt.

Der Erstarrungspunkt der Handels-o-Kresole ist ein Maß für den Gehalt an chemisch reinem o-Kresol; seine Bestimmung erfolgt ähnlich wie bei Reinphenol angegeben (s. S. 143). Der Erstarrungspunkt allein genügt jedoch nicht, um den Gehalt an o-Kresol in allen Fällen zu erhalten, da die Erstarrungspunktskurve des Systems Phenol-o-Kresol den in Abb. 52 dargestellten Verlauf zeigt. Die Entscheidung, welchem Ast der Kurve eine bestimmte Mischung entspricht, gibt die Siedeanalyse (s. Tab. 43).

Tabelle 43

Destillat %	o-Kresol	% Phenol									Phenol
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Anfang	189,9	188,9	187,7	186,6	185,4	184,2	183,9	182,8	182,2	181,5	181,1
10	190,2	189,1	188,0	187,0	186,1	185,1	184,6	183,6	183,0	182,3	181,6
20	190,3	189,3	188,1	187,2	186,2	185,3	184,7	183,9	183,4	182,5	181,6
30	190,4	189,6	188,3	187,3	186,3	185,5	184,8	184,0	183,5	182,5	181,7
40	190,4	189,8	188,4	187,4	186,5	185,6	185,0	184,2	183,5	182,6	181,8
50	190,4	189,9	188,5	187,6	186,6	185,8	185,1	184,3	183,6	182,6	181,8
60	190,4	190,0	188,6	187,8	186,8	186,0	185,3	184,4	183,7	182,8	181,8
70	190,5	190,1	188,9	188,0	187,0	186,3	185,6	184,6	183,8	182,9	181,8
80	190,5	190,2	189,1	188,3	187,4	186,6	186,0	185,0	184,0	183,1	181,9
90	190,6	190,4	189,5	188,8	188,1	187,3	186,6	185,5	184,6	183,3	181,9
95	191,1	190,6	190,1	189,6	189,1	188,7	187,8	186,5	185,6	183,7	182,3
E.-P.	30,8	27,8	24,4	22,3	21,0	19,5	19,5	22,1	27,5	34,3	40,5

Aus der Siedeanalyse ersieht man weiter, ob das untersuchte o-Kresol als Beimischung Phenol oder m-p-Kresol enthält (s. Tab. 44).

Tabelle 44

Destillat in Vol.-%	% m-p-Kresol 60/40			
	5	10	15	20
Anfang	190,9	191,3	191,8	192,2
10	191,3	192,0	192,3	192,8
20	191,4	192,0	192,5	193,0
30	191,5	192,0	192,6	193,0
40	191,6	192,1	192,7	193,1
50	191,7	192,2	192,8	193,2
60	191,7	192,3	192,9	193,4
70	191,8	192,4	193,1	193,5
80	191,9	192,6	193,4	194,0
90	192,4	193,2	194,1	194,9
95	194,6	194,6	195,5	196,3
Erst.-Pkt.	28,2	25,4	22,5	19,8

Die übrigen Bestimmungen: Wasser, Klarlöslichkeit, werden wie auf Seite 143 bzw. 138 angegeben durchgeführt.

7. m-p-Kresol

Zu den üblichen Untersuchungen: Wasser, Klarlöslichkeit, Siedeanalyse, kommt hier als wichtigste die Bestimmung des Gehaltes an m-Kresol hinzu. Als Standardmethode dient die von Raschig[89]) angegebene gewichtsanalytische Bestimmung als Trinitro-m-Kresol. Die genau einzuhaltende Arbeitsweise ist folgende: 10 g der zu untersuchenden Probe werden in einem kleinen, mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben auf 0,001 g genau eingewogen, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln während einer Stunde bei 100° im Trockenschrank erwärmt. Die sulfurierte Probe gießt man in ein Becherglas (von 1 Liter Inhalt) und verteilt durch Drehen und Kühlen unter der Wasserleitung die Sulfosäuren über den unteren Teil desselben. Den Sulfurierungskolben füllt man mit 90 ccm konzentrierter Salpetersäure (40° Bé), löst durch Schütteln die letzten Reste Sulfosäure auf, gießt die Salpetersäure in das Becherglas und schüttelt rasch um, bis alles in der Säure gelöst ist. Dann stellt man den Kolben unter einen gut ziehenden Abzug. Nach kurzer Zeit setzt eine starke Entwicklung von Stickoxyden ein; in einem gegebenen Moment trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines schweren Öles, das bald erstarrt; in diesem Momente schüttelt man heftig, um zu verhindern, daß sich ein zusammenhängender Krystallkuchen bildet. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen, gießt den Kolbeninhalt in einen innen glasierten Porzellanmörser, in den man vorher 40 ccm Wasser gegeben hat, und spült das Becherglas mit derselben Menge Wasser nach. Eventuelle Klumpen zerdrückt man, ohne die Krystalle zu zerreiben, läßt dann 2 Stunden stehen, filtriert an der Saugpumpe und wäscht mit 100 ccm Wasser nach. Diese werden anteilweise durch das fein ausgezogene Glasrohr einer kleinen Spritzflasche zugegeben — als solche benützt man einen entsprechend hergerichteten 100er-Meßzylinder —, wobei das Vakuum jedesmal aufgehoben wird. Zuletzt saugt man scharf ab, bringt den Niederschlag in eine flache, gewogene Glasschale (nach Art der Petrischalen) und trocknet ihn bei 95—100° bis zur Gewichtskonstanz. 1 g m-Kresol gibt hierbei 1,74 g Trinitro-m-Kresol (gegenüber dem theoretischen Wert von 2,25).

Bei m-kresolreichen Produkten ohne größere Beimischung von Phenol und von Xylenolen ist die Bestimmung des m-Kresol-Gehaltes nach Raschig ohne Schwierigkeit durchzuführen. Das erhaltene

[89]) Ang. Chem. **13**, 759 (1900).

Trinitro-m-Kresol ist schön kristallinisch, läßt sich gut auswaschen und schmilzt beim Trocknen nicht, vorausgesetzt, daß die Temperatur 100° nicht überschreitet.

Bei der Bestimmung nach Raschig sollten aus 108 g m-Kresol 243 g Trinitro-m-Kresol erhalten werden, pro 1 g also 2,25 g, während in Wirklichkeit mit der empirischen Ausbeute von 1,74 g gerechnet wird. (Die Vorschrift der Standard Methods 2. éd. S. 234 rechnet mit dem Faktor 1,75 und beschränkt die Anwendung der Methode nach Raschig auf Produkte, die nicht weniger als 45% und nicht mehr als 80% m-Kresol enthalten.) Für hochprozentige m-Kresole werden höhere Werte des Faktors angegeben; so erhielt Darsens[90]) bei einem m-Kresol mit 11,8° Schmelzpunkt aus 100 Teilen bei der Analyse nach Raschig 184 Teile Trinitro-m-Kresol.

Für Betriebsproben bedeutet die Notwendigkeit wiederholten Trocknens und Wägens einen Nachteil, indem die Dauer der Analyse hiedurch sehr verlängert wird; durch Titration des genügend sauren Nitroproduktes mit n/1 Natronlauge (Indikator Phenolphthalein) kann man die Analyse stark abkürzen[91]). Das gut ausgewaschene und auf der Nutsche abgepreßte Trinitro-m-Kresol bringt man in einen Erlenmeyerkolben, löst es durch Erwärmen in 200 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser, fügt etwas Phenolphthalein hinzu und titriert von Gelb auf Braun; 1 ccm n/1 NaOH entspricht 1,39 g m-Kresol. (Die Resultate gegenüber der Raschig'schen Methode sind um ca. 0,5—1% zu hoch!)

8. Trikresol

Die im Handel erscheinenden Trikresole sind schwach gefärbte bis dunkelbraune Flüssigkeiten, die in der Hauptsache aus o-, m- und p-Kresol bestehen; neben diesen können Phenol und mehr oder weniger Xylenole vorhanden sein. Was die Farbe anbelangt, so sind die Trikresole nach der Destillation farblos bis schwach gelb gefärbt; beim Lagern und beim Transport, besonders in Eisenfässern, dunkelt die Farbe nach, worauf bei Lieferungen mit Farbgarantie Rücksicht zu nehmen ist. In solchen Fällen soll an den Empfänger ein direkt beim Verladen gezogenes Muster (in brauner Glasflasche) geschickt werden.

Die analytische Untersuchung beschränkt sich auf die Feststellung der Siedeanalyse, des spezifischen Gewichtes, der Klarlöslichkeit und des Gehaltes an Wasser, hierzu kommt dann noch die Bestimmung des Gehaltes an m-Kresol nach Raschig (s. S. 151). Enthält das Trikresol weniger als 40% m-Kresol, was mit einem höheren Gehalt an Phenol oder an Xylenolen, eventuell mit beidem,

[90]) C. R. séance du 22 juin 1931.

[91]) Chem. Obzor 8, 201 (1933).

verbunden sein kann, so ist diese Bestimmung nicht mehr mit derselben Genauigkeit durchführbar, wie bei hochprozentigen m-Kresolen. Das erhaltene Nitroprodukt bleibt manchmal auch nach dem Zusatz von Wasser ölförmig und ist nur durch Impfen und andauerndes Kneten in eine feste Form zu bringen; auch läßt es sich schlechter auswaschen[92]). Auch das Trocknen macht Schwierigkeiten, indem das Nitroprodukt schon bei niedriger Temperatur schmilzt.

Hat man Produkte zu untersuchen, bei denen ein niedriger Gehalt an m-Kresol erwartet wird (was meistens schon aus der Siedeanalyse ersichtlich ist), so mischt man am besten mit einem ca. 80proz. m-Kresol in bekanntem Verhältnis; von dem insgesamt gefundenen Trinitro-m-Kresol zieht man die dem zugefügten m-Kresol entsprechende Menge ab.

Vollständige Untersuchung eines Trikresols

Liegt ein Trikresol vor, das nur aus den drei Kresolen mit Ausschluß von Phenol und von Xylenolen besteht, so ist in diesem auch die Bestimmung von o- und p-Kresol möglich und zwar auf Grundlage der von Dawson und Mountford[93]) untersuchten Schmelzpunktsdiagramme des ternären Systems o-, m-, p-Kresol. Die genannten Autoren fanden, daß gleiche Mengen von m- und p-Kresol den Schmelzpunkt des o-Kresols in fast gleicher Weise beeinflussen (s. Tabelle 45; hierin steht hinter I der Prozentgehalt von p-Kresol im Gemisch von o- und m-Kresol oder von o-Kresol in dem m-p-Gemisch; hinter II ist der Schmelzpunkt der p-kresolreichen, hinter III derjenigen der o-kresolreichen Mischung angegeben).

Tabelle 45

I	95	90	85	80	75	70	65 %
II	30,7	27,2	23,6	20,0	16,3	12,3	
III	28,05	25,6	23,1	20,4	17,5	14,0	11,0 °

Zu einer abgewogenen Menge des zu untersuchenden Kresols gibt man eine abgewogene Menge p-Kresol und bestimmt den Schmelzpunkt (Fp)[94]). Aus der obigen Tabelle ergibt sich dann der Gehalt an p-Kresol in der Mischung; zieht man hiervon das zugefügte p-Kresol ab, so erhält man das in der angewandten Menge Trikresol enthaltene p-Kresol, woraus sich der

[92]) Bei derartigen Produkten trübt sich das Filtrat beim Nachwaschen mit Wasser; eine geringe Menge Trinitro-m-Kresol geht in Lösung und fällt in dem stark mineralsauren Filtrat wieder aus. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Krystalle zu einem feinen Pulver zerreibt, oder nach dem Nitrieren und Verdünnen nicht genügend lang stehen läßt.

[93]) Journ. Chem. Soc. **114**, 923 (1919).

[94]) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes kann die in Abb. 74, S. 200 dargestellte Apparatur benutzt werden. Nach dem Erstarren nimmt man das innere Reagensglas samt dem weiteren Reagensglas aus dem Eiswasser heraus und läßt an der Luft unter Rühren langsam die Temperatur ansteigen.

Prozentgehalt berechnen läßt. In gleicher Weise erhält man den Gehalt an o-Kresol. Die Summe dieser beiden wird von 100 abgezogen; der Unterschied entspricht dem Prozentgehalt an m-Kresol, welche Zahl durch die direkte Bestimmung nach Raschig nachgeprüft wird.

In dem allgemeinen Falle, daß neben den drei Kresolen auch Phenol und Xylenole vorhanden sind, ist die Feststellung der Gehalte an o- und p-Kresol auf der vorstehend geschilderten Grundlage immer noch möglich, nur ist die erreichbare Genauigkeit eine etwas geringere. Grundsätzlich ist ein solches Trikresol in drei Fraktionen zu zerlegen, von denen die mittlere nur aus den drei Kresolen besteht. Durch wiederholte fraktionierte Destillation zerlegt man das Trikresol in:

1. einen Vorlauf, der alles Phenol enthält;
2. eine Hauptfraktion, die nur aus o-, m- und p-Kresol besteht;
3. einem Rückstand, der in der Hauptsache den Xylenolen mit etwas m-p-Kresol entspricht.

In der Hauptfraktion wird das m-Kresol nach Raschig, o- und p-Kresol nach Dawson und Mountford bestimmt; das in dieser Fraktion festgestellte Verhältnis m- zu p-Kresol wird auch für Vorlauf und Rückstand angenommen, und ist deshalb möglichst sorgfältig zu bestimmen. Im Vorlauf wird eine Phenolbestimmung nach den auf S. 134 gegebenen Grundlagen durchgeführt; das vorhandene m-Kresol wird nach Raschig (unter Zumischung von reinem m-Kresol) bestimmt. Aus dem in der Hauptfraktion bestimmten Verhältnis m- zu p-Kresol ergibt sich dann die im Vorlauf enthaltene Menge p-Kresol; der Unterschied 100 — (Phenol + m-Kresol + p-Kresol) entspricht dann dem vorhandenen o-Kresol. Der Rückstand wird umdestilliert; in dem Destillat bestimmt man das m-Kresol, berechnet aus dem gefundenen Wert das p-Kresol und nimmt den Unterschied von 100 — (m-Kresol + p-Kresol) als Xylenol an. Die bei den verschiedenen Destillationen auftretenden Destillationsverluste sollen möglichst klein sein, was durch die Anwendung leerer Fraktionierkolonnen erreicht wird. Ein Nachteil der Methode ist, daß sie ziemlich viel Material beansprucht und eine individuelle Behandlung der zu untersuchenden Proben verlangt, die bei dem Untersuchenden eine ziemliche Erfahrung auf diesem Gebiete voraussetzt.

9. Xylenole

Die Handelsxylenole enthalten neben den im Teer vorkommenden Xylenolen noch wechselnde Mengen an m- und an p-Kresol. Ihre Farbe ist hellgelb bis dunkelbraun.

Untersuchung

Die Bestimmung der Siedeanalyse und der Klarlöslichkeit wird in üblicher Weise vorgenommen (s. S. 138), die Bestimmung der Pyridinbasen nach S. 139.

1. m-Kresol. Die Bestimmung des m-Kresols nach der Raschigschen Methode in den Xylenolen oder in stark xylenolhaltigen Frak-

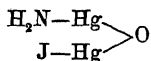
tionen ist ganz ungenau, da einzelne Xylenole selbst Trinitroderivate liefern, die sich ähnlich verhalten wie das Trinitro-m-Kresol.

2. Bestimmung von Ammoniak. Für Xylenole, die als Absorptionsmittel für bestimmte Lösungsmitteldämpfe, z. B. Äther, benutzt werden, wird verlangt, daß sie möglichst arm an Ammoniak sein müssen. Da es sich normalerweise nur um Spuren von Ammoniak handelt, wird die Bestimmung kolorimetrisch durchgeführt: 200 g Xylenol werden in 500 ccm Reinbenzol gelöst und dreimal mit je 100 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die Waschwässer werden abgezogen und auf 500 ccm aufgefüllt; eine Probe davon wird mit einigen Tropfen Neßler's Reagens versetzt und gegen eine Vergleichsprobe (Skala 1—10 mg NH_3 pro 1 Liter) kolorimetriert. Entspricht die wäßrige Lösung z. B. der Type 5 mg NH_3 im Liter, so enthält das Xylenol

$$\frac{5 \cdot 500 \cdot 5}{1000} = 12{,}5 \text{ mg Ammoniak pro 1 kg.}$$

Neßlers Reagens.

10 g Quecksilberjodid (HgJ_2) werden in glasierter Reibschale mit 10 ccm Wasser verrieben und mit weiteren 25 ccm Wasser in eine Flasche gespült. 5 g KJ werden in 25 ccm Wasser gelöst und zu der Quecksilberjodidlösung zugesetzt; schließlich werden noch 20 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser gelöst und nach dem Erkalten zugefügt. Im Dunkeln stehen lassen und nach einigen Tagen, nachdem das überschüssige HgJ_2 auskrystallisiert ist, verwenden; im Dunkeln aufbewahren. Reagiert mit Ammoniak unter Bildung eines braunen Niederschlages der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} H_2N-Hg \\ J-Hg \end{matrix} \!\! > O$$

bei Spuren von Ammoniak tritt nur mehr Braun- bis Gelbfärbung auf.

Für die Herstellung der Vergleichslösungen benutzt man Ammoniumsulfat; das benutzte Wasser muß natürlich ammoniakfrei sein.

3. Löslichkeit in Natronlauge. Von manchen Handelsxylenolen wird verlangt, daß sie in konz. Natronlauge löslich sein müssen; von den reinen Xylenolen entspricht dieser Bedingung nur das 1.3.4.Xylenol, während die übrigen Natriumsalze bilden, die in der überschüssigen Lauge schwer bis sehr schwer löslich sind.

G. Pyridinbasen

I. Roh- und Zwischenprodukte, Rohpyridin

Als technische Handelsprodukte sind von Wichtigkeit: die Denaturierungspyridine und verschiedene, diesen ähnliche Produkte — Textilpyridin, Tetracarnit — und das Schwerpyridin. Bei dem Denatu-

rierungspyridin unterscheidet man zwei Qualitäten, die als „alter Test" und als „neuer Test" bezeichnet werden. Denaturierungspyridin alter Test ist eine Mischung von Pyridin und Monomethylpyridinen, während Denaturierungspyridin neuer Test daneben auch Dimethylpyridine enthält; Schwerpyridin ist ein Gemisch der zwischen 160 und 200° siedenden Pyridinhomologen, in dem auch Anilin vorkommt.

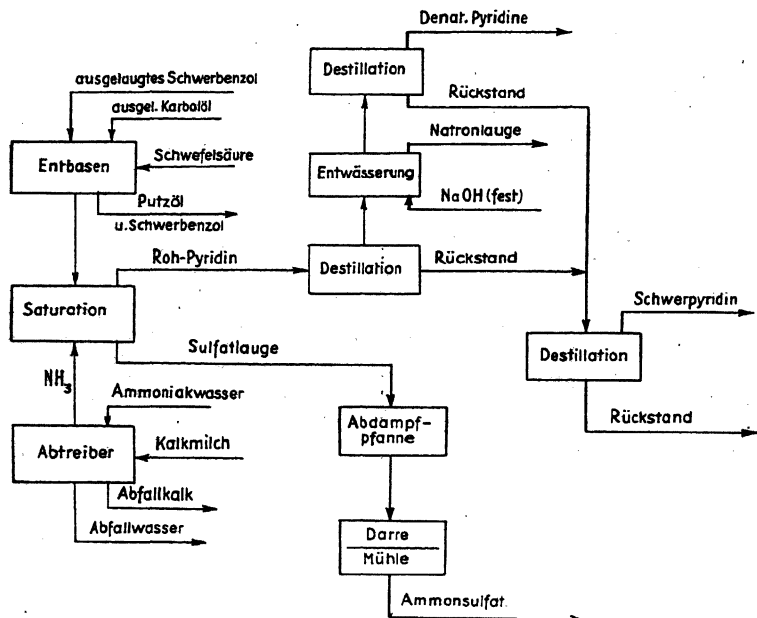



Abb. 55. Arbeitsschema für die Herstellung von Pyridinbasen

Zwecks Herstellung der Pyridinbasen werden die basenhaltigen Öle — ausgelaugtes Karbolöl, rohes Schwerbenzol — mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei die Basen als Sulfate in Lösung gehen. Diese, „Pyridinschwefelsäure" genannt, wird abgezogen und mit Ammoniak — aus dem bei der Destillation des Teeres anfallenden Gaswasser stammend — aussaturiert. Das anfallende Rohpyridin wird durch Zugabe von festem NaOH entwässert und fraktioniert, wobei die Entwässerung der ersten Destillate eventuell wiederholt werden muß (Schema Abb. 55).

A. Die Ausgangsöle sind auf ihren Gehalt an Basen, die angewandte Säure auf ihren Gehalt an Schwefelsäure bzw. ihre Aufnahmefähigkeit für Basen zu untersuchen.

1. Die Bestimmung der Basen im ausgelaugten Karbolöl bzw. im rohen Schwerbenzol erfolgt nach S. 134.

2. Das Entbasen erfolgt im allgemeinen mit einer Säure von ca. 35° Bé, die durch Verdünnen der von der Benzoldestillation herrührenden Abfallsäure (s. S. 171) erhalten wird. Zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit werden 25 ccm der Säure mit 100 ccm einer Lösung von Pyridinbasen im Benzol, enthaltend 50 g in 100 cm, geschüttelt; die Volumszunahme der Säure mit 4 multipliziert, gibt dann die Aufnahmefähigkeit pro 100 ccm Säure.

B. Zwischenprodukte.

Als Zwischenprodukt tritt eigentlich nur die Pyridinschwefelsäure auf, die auf ihren Sättigungsgrad und auf Basengehalt zu untersuchen ist.

1. Sättigungsgrad. 50 ccm Pyridinschwefelsäure werden mit 50 ccm einer Lösung von 20% Pyridin in Benzol geschüttelt; die Volumzunahme der Säure mal 2 gibt die weitere Aufnahmefähigkeit.

2. Gehalt an Basen. 10 ccm der Pyridinschwefelsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert, bis insgesamt 200 ccm Wasser übergegangen sind; das Destillat wird in 100 ccm Wasser aufgefangen, so daß das Gesamtdestillat 300 ccm beträgt. Dieses wird auf 500 ccm aufgefüllt, aliquote Teile werden dann gegen Methylorange als Indikator mit n/1 Schwefelsäure titriert. Nimmt man als mittleres Mol.-Gewicht der Basen 100, so entspricht 1 ccm n/1 H_2SO_4 0,1 g Basen.

Rohpyridin.

1. Siedeanalyse. Für die Siedeanalyse des Rohpyridins benutzt man die für Karbolsäure bzw. Kresole vorgeschriebene Apparatur (s. S. 138), als Thermometer ein von 60—200° reichendes Benzolthermometer n. S. 197.

2. Klarlöslichkeit. 100 ccm Basen werden bis 160° destilliert; 5 ccm des Destillates werden in einen 250 ccm-Zylinder einpipettiert und portionsweise mit Wasser versetzt, bis eine Trübung eintritt. Ist dies z. B. nach Zugabe von 50 ccm der Fall, so wird die Klarlöslichkeit bezeichnet als 1 :10.

3. Wasser. In einen Meßzylinder nach Abb. 56 gibt man genau 20 ccm Natronlauge 1,4, fügt 20 ccm Basen hinzu und schüttelt 5 Min. Die Volumzunahme der Lauge mal 5 gibt den Gehalt an Wasser.

4. Bewertungsanalyse. Das Rohpyridin wird nach seinem Gehalt an Denaturierungspyridin n. T. (= neuer Test) bewertet, nachdem diese letztere Qualität allgemein als Denaturierungsmittel verwendet wird. 1000 g des zu untersuchenden Rohpyridins werden aus einer Kupferblase an einem gewöhnlichen T-Stück in einen Scheidetrichter abdestilliert, wobei eine Fraktion bis 200° abgenommen wird. Zu dem Destillat gibt man festes Natriumhydroxyd und läßt unter

öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Die entstandene sehr viskose Natronlauge wird abgezogen; da sie etwas Pyridin in Lösung halten kann, wird sie mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und im Scheidetrichter stehen gelassen. Die auf diese Weise noch abgeschiedenen Basen werden mit der Hauptmenge vereinigt. Das gesammelte Destillat wird jetzt an einer D.B.V.-Perlkolonne (s. S. 176) in der Art

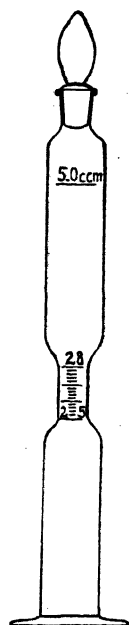



Abb. 56. Schüttelzylinder für die Bestimmung von Wasser in Pyridinbasen

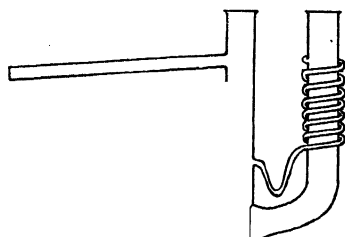



Abb. 57. Golodetz-Birektifikator (verschiedener Länge) a, b, c

fraktioniert, daß erst eine Fraktion bis 190° abgenommen wird; diese wird redestilliert, wobei jetzt das Destillat bis 180° aufgefangen wird; schließlich wird diese Fraktion noch einmal destilliert, wobei die Destillation bei 175° bzw. bei 170° abgebrochen wird. Die Schlußtemperatur der letzten Destillation richtet sich nach der Zusammensetzung des Rohpyridins; unter Umständen gibt erst eine weitere Destillation bis 167,5° ein typgemäßes Denaturierungspyridin n. T.

Die bei den wiederholten Destillationen auftretenden Verluste — Destillationsverlust = Blasenfüllung — (Destillat + Rückstand) —

bestehen aus zwei Anteilen: aus dem in der Kolonne verbliebenen Rest, der zu dem Rückstand zu rechnen ist und aus dem eigentlichen Destillationsverlust infolge unvollständiger Kondensation des Destillates, der zu dem tatsächlichen Destillat hinzuzurechnen ist. Um diesen Betrag getrennt feststellen zu können, empfiehlt es sich, vor und nach der Destillation Blase und Kolonne zusammen zu wägen; der jetzt an der Einwage fehlende Betrag — 1000 — (Destillat + Rückstand) — entspricht dann dem tatsächlichen Destillationsverlust infolge unvollständiger Kondensation und wird zum Destillat hinzugerechnet. Von dem Schlußresultat wird dafür ein den Betriebsverhältnissen Rechnung tragender Betrag als Gesamtdestillationsverlust in Abzug gebracht[95]).

Das schließlich erhaltene letzte Destillat wird dann auf seine Übereinstimmung mit den an Denaturierungspyridin n. T. gestellten Anforderungen überprüft.

2. Handelsprodukte

3. Denaturierungspyridine

	Denaturierungspyridine	
	alter Test	neuer Test
Farbe	nicht dunkler als die einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm n/10 Jodlösung in 1 l Wasser	
Siedeanalyse .	— 140° mindestens 90 %	— 140° mindestens 50 % — 160° „ 90 %
Wasser	—	höchstens 7,5 %
Titration . . .	mindestens 10,0 ccm n/1 H_2SO_4	mindestens 9,5 ccm n/1 H_2SO_4

1. Farbe. Die Farbe des Pyridins soll nicht dunkler sein als die einer frisch bereiteten Lösung von Jod in Wasser, die auf 1 Liter 2 ccm n/10 Jodlösung enthält. Für die Prüfung ist die Verwendung von Polarimeterröhren vorgeschrieben, von 150 mm Länge und 15 mm innerem Durchmesser, welche durch aufgelegte Deckgläschen und Schraubenkapseln verschlossen werden. Einfacher und gleich gut geeignet ist ein primitives Kolorimeter, das aus zwei Glasröhren mit angeschmolzenem Boden besteht (Kolorimeterrohr 70 a der Firma Schott

[95]) Bei Anwendung eines Golodetz-Birektifikators (Abb. 57) kann der in der Kolonne verbleibende Rest vernachlässigt werden, so daß der gesamte Dest.-Verlust zu dem Destillat hinzugerechnet werden kann.

u. Gen., Jena, mit planparalleler Klarglasplatte), die in einen Holzkasten eingesetzt werden (Abb. 58); die Prüfung erfolgt in vertikaler Durchsicht.

Als Wasser zum Ansetzen der Vergleichslösung ist nur ein destilliertes Wasser verwendbar, das keinen Jodverbrauch zeigt; ein derartiges Wasser erhält man, wenn man dem zu destillierenden Wasser etwas Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zusetzt; die ersten 10% Destillat werden verworfen, worauf rund 70 % als gegen Jod beständig aufgefangen werden können (Destillationsapparatur s. S. 188).

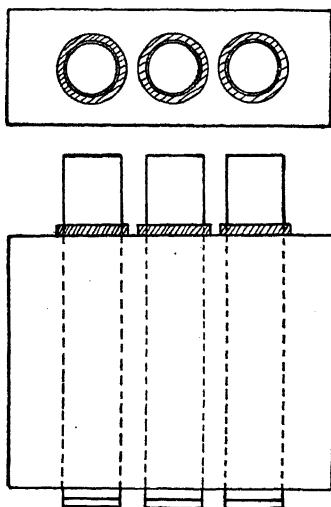



Abb. 58. Kolorimeter für die Untersuchung von Pyridinbasen

2. Siedeanalyse. Bei der Siedeanalyse müssen bei Denaturierungspyridin n. T. bis 140° mindestens 50%, bis 160° mindestens 90% Destillat übergehen. Die Durchführung der Siedeanalyse soll in der für Handelsbenzole normierten Apparatur (Kupferkolben siehe S. 195) und unter Einhaltung der dort näher beschriebenen Arbeitsweise erfolgen.

3. Wasser. Der Gehalt an Wasser darf 7,5% nicht überschreiten; die Bestimmung desselben erfolgt, indem man 20 ccm Pyridinbasen mit 20 ccm Natronlauge 1,4 in einem in 0,2 ccm geteilten Schüttelzylinder schüttelt und die Volumzunahme der Lauge bestimmt.

4. Titration. 10 ccm Denaturierungspyridin werden in einem mit 50 ccm Wasser beschickten Meßkolben (100 ccm Inhalt) einge-

messen, die Lösung wird gut durchgemischt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden abpipettiert, in 100 ccm Wasser einfließen lassen und mit n/1 Schwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen auf Kongorotpapier — Filtrierpapier mit einer Lösung von 1 g Kongorot auf 1000 ccm Wasser getränkt — Blaufärbung hervorruft, die nach dem Tüpfeln wieder verschwindet. Mindestverbrauch 9,5 ccm n/1 Schwefelsäure.

5. Klarlöslichkeit. 50 ccm Denaturierungspyridin, mit 100 ccm Wasser gemischt, sollen eine klare, höchstens schwach opalisierende Flüssigkeit (ohne Schichtenbildung) ergeben, derart, daß Schwabacher-Druckschrift nach Ablauf von 5 Minuten nach der Vermischung durch eine Schicht von 15 cm Höhe noch zu lesen ist. Das mit der Lösung gefüllte Rohr (Rohr s. S. 160) wird senkrecht über der Schrift gehalten und in einem solchen Abstand, daß genügend Licht auf diese fällt.

Die weiters noch angegebenen Proben: Verhalten gegen Cadmiumchlorid und gegen Neßlers Reagens sind wohl mehr als qualitative Proben auf Pyridinbasen anzusehen, die den amtlichen Übernahme- oder Zollorganen die Erkennung dieser Produkte erleichtern sollen.

Denaturierungspyridin alter Test.

Vor der Verwendung des Denaturierungspyridins n. T. wurde für den gleichen Zweck Denaturierungspyridin a. T. (= alter Test), was auch jetzt noch gelegentlich geschieht, angefordert; der Unterschied zwischen beiden Produkten liegt in ihrer Zusammensetzung, indem das letztere hauptsächlich aus Pyridin selbst und den Monomethylpyridinen (Picolinen) besteht, während das erstere daneben noch bedeutende Mengen an Dimethylpyridinen (Lutidinen) enthält. Infolgedessen verläuft die Siedekurve des Denaturierungspyridins a. T. anders; bis 140° müssen 90% Destillat übergehen, bei der Titration, die ebenfalls nach 4. (s. S. 160) durchgeführt wird, müssen mindestens 10,0 ccm n/1 Schwefelsäure verbraucht werden.

4. Schwerpyridin

Als Schwerpyridin bezeichnet man das zwischen 160 und 200° siedende Basengemisch, das neben höheren Homologen des Pyridins auch ziemlich viel Anilin enthält; seine Untersuchung beschränkt sich in der Hauptsache auf die Siedeanalyse. Gelegentlich können darin kleine Mengen von Benzonitril vorkommen; beim Herauslösen der Basen mit verdünnter Schwefelsäure geht etwas Benzonitril mit in

Lösung, das dann beim nachfolgenden Aussaturieren mit Ammoniak von den Pyridinbasen aufgenommen wird.

1. Zwecks Nachweis des Benzonitrils werden 100 g Schwerpyridin in 200 g Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 20 g Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, versetzt und rund 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; das Benzonitril wird hierdurch zu Benzoësäure verseift. Zu dem Reaktionsgemisch fügt man rund 200 ccm Wasser und destilliert die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf über. Der Rückstand wird konzentriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet; der Äther wird auf dem Wasserbad aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert; der Rückstand wird unter Durchleiten von Luft von den letzten Resten Äther befreit und gewogen. Die erhaltene rohe Benzoësäure wird aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert (Fp. = 121,6°); die Löslichkeit der Benzoësäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist in Tab. 46 angegeben[96]).

Tabelle 46

t°	Lösl. g/l	t°	Lösl. g/l
4,5	1,823	31	4,247
10	2,068	40	5,551
17,5	2,684	60,5	12,132

2. Anilin. 1 g des zu untersuchenden Basengemisches wird mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser Lösung gibt man in einen Bromierungskolben n. S. 148, fügt 50 ccm einer in bezug auf Brom-n/10-Lösung von Kaliumbromid-Bromat und 50 ccm 25proz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt mindestens 10 Minuten, wobei das Anilin in Tribromanilin übergeht. Nach halbstündigem Stehen fügt man 10 ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod, welches dem nicht in Reaktion getretenen Brom entspricht, mit n/10 Thiosulfat zurück.

1 ccm n/10 Bromlösung entspricht 1,55 mg Anilin.

H. Ammonsulfat

Ausgangsmaterial sind das bei der Destillation des Teeres anfallende Ammoniakwasser und die als Zwischenprodukt bei der Gewinnung der Pyridinbasen erhaltene Pyridinschwefelsäure. In diese

[96]) Bourgoin, Ann. chim. 5, 15, 168.

wird das aus dem Ammoniakwasser in Freiheit gesetzte Ammoniak eingeleitet, wobei sich der Basenaustausch vollzieht; das aussaturierte Rohpyridin wird abgezogen; die wäßrige Lösung des Ammonsulfates wird eingedampft; das ausgeschiedene Salz wird getrocknet (eventuell geschleudert) und gemahlen (s. Schema Abb. 56, S. 156).

Untersuchung der Ausgangsprodukte

A. Pyridinschwefelsäure. Die Untersuchung der Pyridinschwefelsäure beschränkt sich auf die Feststellung des Gehaltes an freier und gebundener bzw. an Gesamtschwefelsäure; eventuell tritt hierzu noch eine Basenbestimmung.

1. Gesamtschwefelsäure. 5 ccm der Probe werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit einem Überschuß von n/1 Natronlauge versetzt. Die Lösung wird mit Wasserdampf ausgeblasen; im Kolbenrückstand wird dann die überschüssige Natronlauge zurücktitriert.

2. Freie Schwefelsäure. 5 ccm Pyridinschwefelsäure werden mit Wasser verdünnt und mit n/1 Natronlauge gegen Methylorange titriert; ist die zu titrierende Lösung noch zu stark gefärbt, so nimmt man als Indikator Kongorot oder tüpfelt auf Kongorotpapier.

3. Basen (s. S. 157).

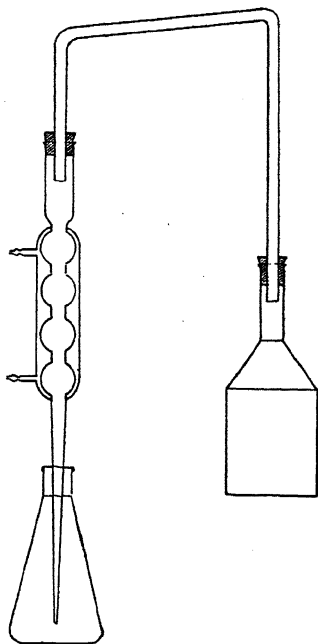



Abb. 59. Ammoniakbestimmung

B. Ammoniakwasser.

1. Gesamtammoniak (inkl. Pyridinbasen). 50 ccm des zu untersuchenden ölfreien Wassers werden in einen 500er-Kolben eingemessen[97]) und mit 20 ccm Natronlauge (1,4) versetzt; der Kolbeninhalt wird zum Sieden erhitzt, das übergehende Ammoniak wird in 50 ccm n/1 Schwefelsäure und 200 ccm Wasser aufgefangen (Abb. 59). Ist alles Ammoniak übergegangen, so wird der Inhalt der Vorlage zum Sieden erhitzt, wodurch die mitübergegangenen flüchtigen Säuren (H_2S, CO_2) vollständig ausgetrieben werden; nach dem Abkühlen wird der Überschuß der Schwefelsäure mit n/1 Natronlauge (Indikator

[97]) Sehr gut geeignet sind Nickelkolben, die sehr rasches Anwärmen erlauben.

Methylorange) zurücktitriert. 1 ccm n/1 H_2SO_4 entspricht 0,017 g NH_3.

2. Freies Ammoniak. Hierunter versteht man das Ammoniak, welches beim Kochen ohne Zusatz von Natronlauge übergeht, also nicht nur das nicht an Säuren gebundene, sondern auch das an schwache Säuren (H_2S, CO_2) gebundene; die analytische Bestimmung erfolgt nach B 1, mit dem Unterschied, daß keine Natronlauge zugesetzt wird.

3. Pyridinbasen. Diese werden bei den obigen Bestimmungen B 1 und B 2 als Ammoniak mitbestimmt; die getrennte Feststellung kann nach der Methode von Pennoch und Morton[98]) erfolgen, deren Prinzip darin besteht, daß aus einer Lösung von Pyridin und Ammoniak in Wasser die anorganische Base durch Quecksilberchlorid als $Hg(NH_2)Cl$ niedergeschlagen wird. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einen 500-ccm-Destillationskolben eingefüllt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; hierbei gehen die schwachen anorganischen Säuren, die sauren und neutralen Öle über. Sind alle Verunreinigungen auf diese Weise entfernt, so wird die Vorlage gewechselt. Der Rückstand im Kolben wird abgekühlt, alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert, wobei jetzt Ammoniak und Pyridinbasen in das Destillat gehen. Dieses wird mit n/1 H_2SO_4 gegen Methylorange als Indikator titriert; aus dem Verbrauch an Schwefelsäure ergibt sich die Menge der Gesamtbasen. Das neutrale Destillat wird mit n/1 NaOH wieder alkalisch gemacht, in einen Destillationskolben übergeführt und destilliert, wobei 200 ccm Destillat abgenommen werden. Dieses wird mit einigen Tropfen Phenolphthalein rot gefärbt, mit Quecksilberchlorid versetzt, bis die rote Farbe des Phenolphthaleins verschwindet und auch bei längerem Stehen des verschlossenen Kolbens nicht mehr auftritt. Dann filtriert man von dem Niederschlag ab und titriert das Filtrat mit n/10 Säure gegen Methylorange als Indikator.

Bedingung für das Gelingen obiger Probe ist, daß vor dem Fällen mit Quecksilberchlorid die Lösung stark verdünnt ist.

4. Neben Chlorid und Sulfat enthält das Ammoniakwasser noch Sulfid, Thiosulfat, Cyanid und Rhodanid; über die eingehende Untersuchung siehe Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 1923, Bd. III, S. 164 ff.

C. Untersuchung des Fertigproduktes.

Das in den Teerdestillationen hergestellte Ammonsulfat ist in

[98]) s. Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Bd. 3, S. 174 (1919). C. 1902, I, 1180.

der Regel hellgrau und reagiert neutral; es ist von teerigen Bestandteilen vollständig frei und bildet nach dem Trocknen ein feines Krystallpulver.

1. Ammoniak. 1 g des feingepulverten Salzes wird mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (1,4) übergossen. Das Ammoniak wird abdestilliert und in 50 ccm n/1 Schwefelsäure aufgefangen, der Überschuß an letzterer wird mit n/1 Natronlauge gegen Methylorange als Indikator zurücktitriert.

2. In dem Sulfatbetrieb der Teerdestillationen handelt es sich in erster Linie darum, alles Pyridin aus der Pyridinschwefelsäure auszusaturieren; andererseits soll vermieden werden, daß nach der vollständigen Zersetzung noch weiter Ammoniak eingeleitet wird. Abgesehen von den Ammoniakverlusten, die hierdurch verursacht werden, wird bei alkalischer Reaktion in der immer Spuren von Eisen enthaltenen Lösung kolloidales Eisenhydroxyd gebildet, das sich beim Eindampfen in sehr fein verteilter Form als $Fe(OH)_3$ ausscheidet und das Salz stark rotbraun färbt. Unter Umständen kann im Sulfatbetrieb auch blaues Salz auftreten, wenn nämlich in der Ammonsulfatlauge gleichzeitig Eisen und Cyanwasserstoff vorhanden sind. Beim Eindampfen der neutralen Ammonsulfatlauge geht infolge thermischer Dissoziation eine Spur Ammoniak weg, so daß die Lösung unter Umständen schwach sauer wird; dies ist besonders der Fall nach einer längeren Betriebsperiode, wenn größere Mengen Sulfatlauge durch die Eindampfpfanne gegangen sind, da sich die Mutterlauge immer mehr und mehr an Säure anreichert.

Nachweis von Cyanwasserstoff im Sulfat. 100 g Sulfat werden in 400 ccm warmen Wassers gelöst; die Lösung wird filtriert, mit 10 ccm 10proz. Ferrichlorid- und 20 ccm 5proz. Ferroammoniumsulfatlösung versetzt, mit 10% Natronlauge alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an, erhitzt noch einmal zum Sieden, läßt 12 Stunden absitzen, filtriert einen eventuellen Niederschlag ab und wäscht ihn gut aus. Den Niederschlag löst man in 10proz. Natronlauge, filtriert von dem ausgeschiedenen Eisen ab, versetzt die Lösung wieder mit Ferrichlorid und Ferroammoniumsulfat, erhitzt zum Sieden, säuert mit HCl an und erhitzt einige Minuten weiter. Das gebildete Berlinerblau wird nach 12stündigem Stehen über ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und auf dem Filter bei 100° getrocknet.

1 g Berlinerblau entspricht 0,565 g HCN.

Sind derartige Bestimmungen regelmäßig zu machen, so ist folgende Methode zu empfehlen: der ersterhaltene Niederschlag wird in 10proz. Natronlauge gelöst; die ausgeschiedenen Ferro- und Ferrihydroxyde werden abfiltriert, ausgewaschen, mit verdünnter HCl gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert. Dann fällt man mit Ammoniak, filtriert das $Fe(OH)_3$ ab, löst in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit n/10 Permanganat; 1 ccm n/10 $KMnO_4$ entspricht bei einer Einwage von 100 g 0,007% HCN. (Enthält die Probe Eisen, so muß dieses vorher ausgefällt werden.)

D. Abwasser.

Das von den Abtreibapparaten ablaufende Abfallwasser enthält neben verschiedenen Schwefelverbindungen und anderen Verunreinigungen auch die im ursprünglichen Ammoniakwasser enthaltenen Phenole, für deren Bestimmung folgende, von Münz[99]) angegebene Methode empfohlen wird: In einen 250er-Destillierkolben gibt man 25 ccm des klarfiltrierten Wassers, setzt ammoniakalische Kupfersulfatlösung bis zur dauernden Blaufärbung, dann 5 ccm 40proz. Natronlauge hinzu und kocht auf freier Flamme, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. (Zur Herstellung der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung versetzt man eine kaltgesättigte Lösung von Kupfersulfat in Wasser so lange mit konzentriertem reinem Ammoniakwasser, bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat.) Dann schließt man den Kolben an einen Kühler an, leitet Kohlensäure durch den Kolbeninhalt bis zur Neutralisation. Nach etwa 5 Minuten erhitzt man zum schwachen Sieden und destilliert unter dauerndem Einleiten von Kohlensäure bis fast zur Trockene ab. Die im Destillat enthaltenen Phenole werden dann nach S. 148 bromiert. 1 ccm n/10 Bromlösung entspricht 1,57 mg Phenol. Nachdem neben Phenol auch Kresole und Xylenole vorhanden sind, die beim Bromieren alle Tribromderivate ergeben, ist der vorstehende Faktor zu niedrig, da er nur mit dem Molekulargewicht des Phenols (C_6H_5OH Mol.-Gew. = 94) rechnet; bei der analytischen Bestimmung der Phenole als Verunreinigungen spielt dieser Umstand keine große Rolle. Handelt es sich jedoch darum, aus einem bestimmten Ammoniakwasser die Phenole zu gewinnen, so ist natürlich die Isolierung der Phenole in Substanz und die Untersuchung der so erhaltenen Rohsäure auf Phenol, Kresol usw. notwendig.

---

[99]) Br. Chem. 12, 3 (1931).

Dritter Teil: Rohbenzol und Gasleichtöl

I. Einleitung

Ausgangsprodukte für die Herstellung der Handelsbenzole sind das Rohbenzol und das Gasleichtöl; aus dem von Teer, Naphthalin und Ammoniak befreiten Koksgas werden die Benzolkohlenwasserstoffe mittels Waschöl absorbiert; das angereicherte Waschöl wird kontinuierlich ausdestilliert und gibt als Destillat, je nach dem Gehalt an niedrigsiedenden Waschölanteilen, Rohbenzol oder Gasleichtöl. Neben diesen beiden spielt das Teerleichtöl für die Gewinnung von Handelsbenzolen nur eine untergeordnete Rolle; im groben Durchschnitt ist bei der Zechenverkokung das Verhältnis von Rohbenzol zu Rohteer wie 1 : 4, der Anteil des Teerleichtöles dagegen nur ca. 1% des Rohteeres.

II. Grundlagen der Verarbeitung des Rohbenzols

Die Kokereirohbenzole bestehen in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe: aus Benzol, Toluol, den drei isomeren Xylolen und aus höheren Homologen des Benzols. Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe kommen normalerweise höchstens in Spuren vor — eine Ausnahme hiervon bilden die Innenabsaugteere — s. S. 12. Neben geringen Mengen von Naphthalin, Phenolen, Pyridinbasen, Benzonitril, Schwefelverbindungen enthalten sie noch wechselnde Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, als deren Hauptvertreter Cyklopentadiën, Styrol, Cumaron und Inden zu nennen sind.

In früheren Jahrzehnten wurde das Rohbenzol hauptsächlich auf solche Produkte verarbeitet, die in der chemischen Industrie Verwendung fanden; Hauptprodukt ist heute das Motorenbenzol, das in Mischung mit Benzin oder Äthylalkohol, oder auch mit beiden als sog. Dreiergemisch, im Treibstoffhandel erscheint.

Die Aufarbeitung der Rohbenzole auf Handelsprodukte, wie sie heute noch allgemein üblich ist, kann durch Abb. 60 dargestellt werden.

In einer primären Destillation werden die höher siedenden Anteile abgetrennt; diese Destillation kann sowohl diskontinuierlich als

auch (bei neueren Anlagen) kontinuierlich vorgenommen werden[100]); wird sie als notwendig erachtet, so kann gleichzeitig damit eine teilweise Zerlegung des Rohbenzols in verschiedene Fraktionen: rohes 90er-Benzol, Rohtoluol, Schwerbenzol verbunden werden, die dann getrennt zur weiteren Verarbeitung gehen. Bei manchen Rohbenzolen ist die Menge der in ihnen enthaltenen Waschölanteilen sehr gering; in derartigen Fällen kann die primäre Destillation unterbleiben: das Rohbenzol kann direkt zur Raffination gehen.

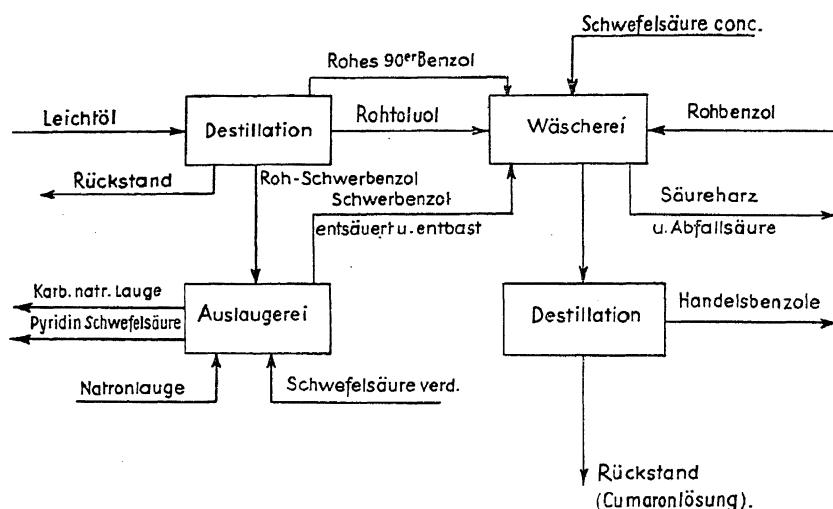



Abb. 60. Arbeitsschema für die Verarbeitung von Rohbenzol

Die Raffination der Rohbenzole, wie auch der bei der primären Destillation erhaltenen Fraktionen besteht heute noch allgemein in einer Behandlung mit Schwefelsäure[101]) und bezweckt in erster Linie die mehr oder weniger vollständige Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die diskontinuierliche Arbeitsweise ist hier noch die Regel — das Benzol wird in stehenden, mit Rührwerk versehenen „Wäschern" mit der Schwefelsäure verrührt; doch ist man auch hier bemüht, der kontinuierlichen Arbeitsweise, wie sie

[100]) s. Progrès récents apportés à l'extraction et au raffinage des benzols; 12e congrès de chimie ind. à Prague. 1932, S. 515.

[101]) Auch für die in den letzten Jahren in der Praxis aufgekommenen modifizierten Verfahren, wie das Verfahren nach Ufer, das Instill-Verfahren usw. (s. Rosendahl, Motorenbenzol, S. 89 ff.) gelten die nachfolgenden grundsätzlichen Darlegungen.

in der Erdölindustrie schon vielfach angewendet wird — Mischpumpen und nachgeschaltete Zentrifugen —, Eingang zu verschaffen[102]).

Neben der Entfernung ungesättigter Kohlenwasserstoffe werden im Raffinationsprozeß auch andere Verunreinigungen des Rohbenzols — Schwefelwasserstoff, Phenole, Basen — entfernt; der ganze Vorgang, der allgemein als „Wäsche" bezeichnet wird, kann in drei Stufen eingeteilt werden:

in die Vorwäsche,
die Hauptwäsche und
die Nachwäsche.

In der Vorwäsche wird das Benzol nacheinander mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure zwecks Entfernung von Phenolen und Pyridinbasen, sowie von Schwefelwasserstoff und anderen sauer reagierenden Schwefelverbindungen (Merkaptane) behandelt.

a) Die Menge der im Rohbenzol enthaltenen Phenole und Pyridinbasen ist nicht sehr groß — im allgemeinen nur einige Zehntel Prozente; doch handelt es sich in der Hauptsache um die wertvolleren Vertreter dieser Gruppen — Phenol und Kresole, sowie Denaturierungspyridin. Da sie im Rohbenzol nur in geringer Menge enthalten sind, ist ihre restlose Gewinnung nur unter Anwendung eines größeren Überschusses an Waschflüssigkeit möglich; diese wird immer wieder auf frisches Rohbenzol zurückgegeben, bis sie praktisch abgesättigt ist.

b) Schwefelwasserstoff (Merkaptane, elementarer Schwefel). Das in der Koksanstalt anfallende Rohbenzol enthält neben Schwefelkohlenstoff und Thiophen wechselnde Mengen von Schwefelwasserstoff; dieser letztere soll vor der Hauptwäsche immer entfernt werden, was durch eine Wäsche mit Sodalösung oder mit Natronlauge geschehen kann. Ein Teil des im Rohbenzol ursprünglich enthaltenen Schwefelwasserstoffes geht beim Lagern, beim Umfüllen, besonders in Berührung mit Luft, in elementaren Schwefel über, von dem sich schon in dem direkt vom Abtreiber kommenden Rohbenzol immer feststellbare Mengen finden. Im Gang der Raffination wird der elementare Schwefel nicht entfernt; er verbleibt in dem raffinierten Benzol. Bei der Redestillation besonders der höher siedenden Fraktionen wirkt er auf die Benzolkohlenwasserstoffe ein unter Bildung

[102]) Ref. Nat. Ges. Manufacturer **16**, 298, 1937 (C. 1938, I, 224); Congrés Graissage (1931), S. 662 (C. II, 2570); Rev. Petrol. (1932), S. 908 (C. 1932, II, 2570).

von Schwefelwasserstoff, der teils in den Kolonnen in Form von Schwefeleisen gebunden wird, teils in das Destillat mitübergeht, welches hierdurch in Berührung mit Metallen „korrodierend“ [103]) wirkt. Bei der Raffination des Rohbenzols mit konzentrierter Schwefelsäure wird er durch diese zum Teil ebenfalls zu elementarem Schwefel oxydiert. Wird das Rohbenzol vor der Raffination einer primären Destillation unterworfen, so geht hierbei schon ein Teil des Schwefelwasserstoffs weg, der gasförmig entweicht; die Entlüftungsrohre der Auffanggefäße überziehen sich im Innern mit Schwefeleisen, das infolge seiner feinen Verteilung pyrophore Eigenschaften hat.

c) Merkaptane kommen in normalen Kokereirohbenzolen nur in sehr geringen Mengen vor[104]) und sollten bei gut geführter Raffination vollständig verschwinden; ihre Anwesenheit gibt ebenfalls zu Korrosionen Veranlassung und verrät sich durch den unangenehmen Geruch eines derartigen Benzols.

Der wichtigste Teil der Raffination besteht in der Hauptwäsche, d. h. in der Behandlung des Benzols mit konzentrierter Schwefelsäure zwecks Entfernen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

a) Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe finden wir in den Kokereirohbenzolen in der Hauptsache Cyklopentadiën, Styrol, Inden und das sauerstoffhaltige Cumaron, sowie Methylindene und Methylcumarone. Alle diese Substanzen zeigen die gleiche Eigenschaft, sich mit der Zeit zu polymerisieren; dieser Vorgang wird durch die Anwesenheit von Licht, Sauerstoff, bestimmter Metalle beschleunigt. Ursprünglich farblose Benzole, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, verfärben sich mit der Zeit und zeigen bei genügend langem Stehen Ausscheidungen. Die im Handel erscheinenden Reinprodukte und gereinigten Produkte dürfen höchstens Spuren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, während bei Motorenbenzolen unter gewissen Voraussetzungen sogar ein bestimmter Anteil erwünscht ist. Hieraus ergibt sich dann die Notwendigkeit, die Raffination je nach dem zu erzeugenden Produkt einzurichten, was bei der allgemein üblichen Raffination mit Schwefelsäure durch geeignete Abstimmung derselben in bezug auf Menge, Konzentration, Dauer der Einwirkung erreicht wird.

b) Cyklopentadiën. Das Cyklopentadiën findet sich im Benzolvorlauf und gibt als Endprodukt bei der Polymerisation mit

[103]) Korrosionsfreie Produkte werden erhalten, indem bei der Schlußdestillation die Benzoldämpfe durch heiße Naturlauge geleitet werden.

[104]) s. Hoffert und Claxton, Motor Benzole, 1938, S. 422.

Schwefelsäure ein in Benzol unlösliches Produkt, das als „Säureharz“ bezeichnet wird. Dieses „Säureharz“ scheidet sich zusammen mit der nichtverbrauchten Schwefelsäure ab; die Mischung beider wird mit Wasserdampf ausdestilliert, da sie Benzol enthält; der Rückstand läuft dann in einen sog. Säuretopf, wo er mit Luft geblasen wird. Die bei der Wäsche nicht verbrauchte Schwefelsäure wird hierbei als verdünnte Säure (ca. 35° Bé) zurückgewonnen; das Säureharz wird abgeschöpft und auf die Halde geführt.

c) Inden und Cumaron. Entsprechend ihrer Siedetemperatur bei Normaldruck kommen Inden und Cumaron zusammen mit ihren Methylderivaten in den über 150° siedenden Fraktionen des Rohbenzols, d. h. in der Rohsolventnaphtha und dem Schwerbenzol vor. Die bei der Schwefelsäurewäsche des Rohbenzols bzw. obiger Fraktionen gebildeten Polymerisate sind in Benzol löslich und bleiben bei der Redestillation im Rückstand zurück; nach Abtreiben der letzten Benzolreste mit Wasserdampf bilden sie eine dicke schwarzbraune Flüssigkeit, die als „Cumaronlösung“ in den Handel kommt. „Cumaronharze“ werden bei der Behandlung besonderer Fraktionen erhalten; eine entsprechend ausgewählte Schwerbenzolfraktion, die zwischen 160 und 200° siedet, wird vorher entsäuert und entbast, dann unter Kühlen polymerisiert, sorgfältig gewaschen und mit Wasserdampf (bei eventuell gleichzeitiger Anwendung von Unterdruck) destilliert. Das erhaltene Produkt ist ein kolophoniumähnliches Harz von heller Farbe, das in der Industrie vielfach Verwendung findet[105]).

d) Styrol. Entsprechend seinem Siedepunkt — Kp = 144° — tritt das Styrol in einer zwischen 130 und 150° siedenden Fraktion auf, die in der Hauptsache aus den isomeren Xylolen besteht. Während bei Cyklopentadiën, Inden und Cumaron die bei der Schwefelsäurewäsche entstehenden Produkte nur Polymere der Ausgangsprodukte sind, kann das Styrol bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure nach zwei Richtungen reagieren. Das eine Mal bildet sich ebenfalls ein Polymeres, das andere Male entstehen Kondensationsprodukte aus Styrol und Benzolhomologen:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$$

$$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H + 2\,C_6H_4(CH_3)_2 =$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_2OH + H_2O$$

Das Kondensationsprodukt von Styrol und Xylol ist ein dick-

105) Der Polymerisationsvorgang ist stark exotherm; pro 1 g Harz werden rund 100 cal. entwickelt. Aus diesem Grunde ist für gute Kühlung Sorge zu tragen.

flüssiges Öl, das zwischen 290 und 300° siedet (bei Normaldruck)[106]).

Diese Reaktionen leiten zu denjenigen über, die bei Gegenwart von paraffinischen Olefinen eintreten. Brooks und Humphrey[107]) haben in gewaschenen Benzolen Schwefelsäureester vom Typus

$$SO_2<{OR \atop OR}$$

nachgewiesen, die aus paraffinischen Olefinen nach folgendem Reaktionsschema entstehen:

$$R \cdot CH{=}CH \cdot R_1 + SO_2<{OH \atop OH} \longrightarrow SO_2<{OH \atop O-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2 \cdot R} \qquad (1)$$

$$SO_2<{OH \atop O-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2 \cdot R} + R_1CH{=}CH \cdot R \longrightarrow SO_2<{O \cdot \overset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{CH}}-CH_2R \atop O \cdot \underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2R} \qquad (2)$$

Die Bildung dieser sauren (1) bzw. neutralen (2) Ester wird durch höhere Temperaturen, höhere Konzentration (bei geringer Menge) der Schwefelsäure begünstigt[108]). Beide spalten während der Redestillation des Benzols schweflige Säure ab, welche einmal selbst korrodierend wirkt, das andere Mal mit eventuell vorhandenem Schwefelwasserstoff unter Bildung von elementarem Schwefel reagiert, der seinerseits dann wieder Korrosion verursacht.

Aufgabe der Nachwäsche ist es, dem vorzubeugen und vor der Redestillation des gewaschenen Benzols alle diese Bestandteile nach Möglichkeit zu entfernen. Die Nachwäsche besteht in einer Behandlung mit Wasser, Natronlauge und Wasser. Alle sauer reagierenden Substanzen, wie Schwefelsäure, schweflige Säure, saure Schwefelsäureester können durch eine entsprechend geleitete Wäsche entfernt werden, dagegen nicht die neutralen Ester, die dann bei der Redestillation aufgespalten werden. Auch die Entfernung der im Benzol suspendierten Harzteile ist wichtig; im praktischen Betrieb ist deshalb nicht nur der eigentlichen Wäsche, sondern auch der Nachwäsche die nötige Sorgfalt zu widmen und besonders dafür Sorge zu tragen, daß das fertiggewaschene Benzol vor der Redestillation genügend lange absitzen kann.

In der an die Raffination angeschlossenen Redestillation,

---

[106]) s. auch Spilker und Schade, Bd. 65, 1686 (1932).

[107]) Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 822 (1918).

[108]) s. Hoffert und Claxton, Motor Benzole, 1938, S. 465.

die meistens diskontinuierlich, auf einzelnen Anlagen jedoch auch schon kontinuierlich erfolgt, wird das raffinierte Benzol auf Handelsprodukte aufgearbeitet, wobei als Destillationsrückstand die im Benzol gelösten Polymerisationsprodukte des Styrols, des Cumarons und des Indens verbleiben.

Soweit es sich um die Herstellung der sog. „reinen" und „gereinigten" Produkte handelt, wo die möglichst restlose Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Bedingung ist, konnte die Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure bis jetzt durch keine andere Behandlung ersetzt werden. Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe hierbei in Substanz entfernt werden — bei Anwesenheit von Styrol ist der Substanzverlust sogar größer, als dem Styrol selbst entspricht —, bedeutet diese Art der Raffination einen recht fühlbaren Verlust an Material, der nur dort hinzunehmen ist, wo die Natur des hergestellten Produktes ihn nicht vermeiden läßt, also bei der Herstellung von Reinprodukten und von gereinigten Produkten.

Bei Motorenbenzolen liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Nachdem sich gezeigt hat, daß bestimmte ungesättigte Kohlenwasserstoffe die Klopffestigkeit des Treibstoffes günstig beeinflussen, ist bei der Benzolraffination anzustreben, diese im Fertigprodukt zu erhalten und nur diejenigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu beseitigen, deren Anwesenheit im Treibstoff tatsächlich unerwünscht ist. Es sind dies für die Kokereibenzole hauptsächlich die in den höher siedenden Fraktionen enthaltenen Cumarone und Indene, da diese beim Lagern und in der Wärme leicht polymerisieren, was zu einer unvollständigen Verbrennung, Kohlebildung, Verpichen der Ventile usw. führen kann. Auch Diolefine werden allgemein als unerwünscht betrachtet. Für die Herstellung guter, d. h. lagerbeständiger und störungsfrei arbeitender Motorenbenzole genügt also die teilweise Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe; soll dies mittels Schwefelsäure geschehen, so hat man es in der Hand, durch entsprechende Wahl der Menge der Schwefelsäure, der Konzentration, der Einwirkungsdauer, sowie der zu raffinierenden Fraktionen usw. aus einem gegebenen Rohbenzol eine möglichst große Ausbeute an Motorenbenzol zu erzielen.

Die Entfernung der im Kokereibenzol enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist nicht an die Anwendung von Schwefelsäure gebunden; durch Erwärmen unter Druck polymerisieren besonders leicht die Cumarone und Indene[109]). Unter besonderen Umständen kann so-

[109]) s. Manfred Dunkel, Br. Chem. 5, 145, 265 (1924).

gar auf jede Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe verzichtet werden, wenn die höher siedenden Anteile durch gute Fraktionierung ferngehalten werden; derartige Produkte werden durch Zusatz geringer Mengen sog. „Inhibitoren" (z. B. Kresole) lagerfest gemacht: „stabilisiert"[110]). Bei diesen Produkten ist die besonders sorgfältige Entfernung aller als Verunreinigungen zu bezeichnenden Substanzen — Phenole, Basen, Merkaptane, Schwefelwasserstoff usw. — notwendig. Dieses Verfahren erscheint besonders wirtschaftlich, setzt aber voraus, daß das so hergestellte Motorenbenzol rasch verbraucht wird. Sollen die höher siedenden Fraktionen ebenfalls für die Erzeugung von Motorenbenzol herangezogen werden, so müssen diese doch raffiniert werden; geschieht dies mit Schwefelsäure, so muß unbedingt dafür Sorge getragen werden, daß das Redestillat frei von Spuren von schwefliger Säure ist, da diese die Polymerisation der in dem nichtraffinierten Anteil enthaltenen ungesättigten Verbindungen beschleunigt. Durch Hydrierung der hochsiedenden Fraktionen werden die durch die polymerisierende Raffination bewirkten Verluste vermieden; auch das Rohbenzol selbst kann der hydrierenden Raffination unterworfen werden, die auch zu einer starken Verminderung des Gehaltes an Schwefel bzw. an Schwefelverbindungen führt.

Soweit es sich hierbei um Schwefelkohlenstoff handelt, kann dieser durch zweckentsprechende Fraktionierung bei der primären Destillation des Rohbenzols in einem Vorlauf angereichert werden[111]). Die kontinentalen Kokereibenzole enthalten jedoch im allgemeinen keine besondere Mengen davon, so daß die Notwendigkeit einer Entfernung des Schwefelkohlenstoffs für Motorenbenzole nicht besteht[112]). Das gleiche gilt für das Thiophen. Für bestimmte Reinprodukte: Reinbenzol, Reintoluol, wird gelegentlich die Forderung gestellt, daß sie nur Spuren von Thiophenen — 0,01—0,02% — enthalten dürfen. Von den vielen, für die Entfernung des Thiophens vorgeschlagenen Verfahren[113]) hat bisher nur die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure Eingang gefunden; ein eingehendes Studium betr. Konzentration der Säure, Raffinationsdauer usw. ist im einzelnen Falle notwendig, um die Verluste an Benzol möglichst niedrig zu halten.

[110]) Inhibitor-Verfahren der Nat. Benzole Ass., s. Hoffert und Claxton, Motor Benzole, 1938, S. 470.

[111]) F.P. 782 920 vom 10. 3. 1934.

[112]) Der Gehalt englischer Rohbenzole an Schwefelkohlenstoff ist vielfach sehr bedeutend; über seine Entfernung s. Hoffert und Claxton, Motor Benzole, 1938, S. 480 ff.

[113]) s. Hoffert und Claxton, loc. cit. S. 493.

III. Untersuchung des Rohbenzols

1. Probenahme. Im allgemeinen bietet die Probenahme bei Wagensendungen keine Schwierigkeit, da es sich um ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Produkt handelt; als Probegerät dient ein Glas- oder Metallheber nach S. 71. Enthält das Rohbenzol Wasser, so befindet sich dieses am Boden des Wagens; die Höhe der Wasserschicht wird mittels eines gläsernen Hebers nach S. 73 gemessen; die Menge des Wassers wird aus einer Kesselwagentabelle entnommen. In der kälteren Jahreszeit kann es vorkommen, daß etwa ausgeschiedenes Wasser zu Eis gefriert; in diesem Falle soll der Wageninhalt mittels Heizschlange schwach angewärmt werden; dasselbe gilt für den Fall, daß sich etwas Naphthalin ausgeschieden haben sollte, was weniger bei Rohbenzol als bei Leichtöl vorkommt.

Wird bei Faßsendungen Wasser in den einzelnen Fässern festgestellt, so empfiehlt es sich, diese in einen Zwischenbehälter zu entleeren und in diesem die Wasserschicht zu messen.

Da die Benzolkohlenwasserstoffe nur eine geringe Löslichkeit für Wasser zeigen, kann eine besondere Wasserbestimmung im Benzol selbst entfallen.

2. Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt mittels Spindel; die pro 1^0 Temperaturunterschied anzubringende Korrektur beträgt rund $\pm$ 0,0009.

3. Siedeanalyse. Für die Durchführung der Siedeanalyse empfiehlt sich für das Laboratorium einer Benzoldestillation, wo derartige Proben täglich in großer Anzahl vorkommen, eher ein Kupfer- als ein Glaskolben. Apparatur und Durchführung der Analyse werden bei Reinbenzol (s. S. 194) eingehend beschrieben.

4. Ausbringen an Benzolprodukten. Die Wertbestimmung eines Rohbenzols besteht in der Bestimmung der Ausbeute an reinen Benzolfraktionen bestimmter Zusammensetzung; „rein" bedeutet hier: frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Als solche Fraktionen unterscheidet man:

a) gereinigtes 90er-Benzol,
b) gereinigtes 90er-Toluol,
c) gereinigtes Lösungsbenzol I,
d) gereinigtes Lösungsbenzol II.

Als Normalmethode für die laboratoriumsmäßige Untersuchung eines Rohbenzols kann man folgende, den Betriebsverhältnissen nach-

gebildete Waschmethode[114]) ansehen: 2 kg des zu untersuchenden, schlamm- und wasserfreien Leichtöls oder Rohbenzols werden in eine rund 2,7 Liter fassende Kupferblase eingewogen und an der vom Deutschen Benzolverband (D.B.V.) normierten Perlkolonne abdestilliert[115]) (Abb. 61); Destillationstempo 2 Tropfen pro Sekunde. Als Thermometer wird ein einstellbares Thermometer benutzt, dessen 100er-Punkt vor Beginn der Destillation auf den Siedepunkt von destilliertem Wasser bei dem herrschenden Barometerdruck eingestellt wird. Die Destillation wird abgebrochen, wenn das Thermometer im Dampf 175° anzeigt; der Nachlauf wird zum Rückstand hinzugerechnet. Das Destillat wird in einem gewogenen Scheidetrichter aufgefangen; etwa vorhandenes Wasser wird abgezogen. Diese erste Destillation ergibt:

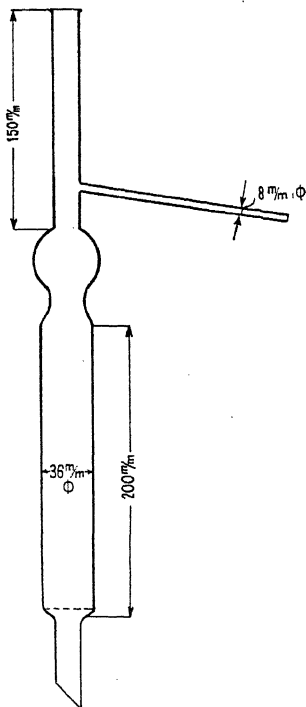



Abb. 61. D.B.V.-Kolonne

a) Ausbeute an Benzolprodukt —175°,
b) Rückstand über 175°,
c) Destillationsverlust I.

Das Destillat bis 175° enthält neben geringen Mengen von Phenolen und Pyridinbasen ungesättigte Kohlenwasserstoffe und wird durch eine systematische Behandlung mit Säure und Lauge, die sog. Wäsche, hiervon befreit. Diese Wäsche gliedert sich in drei Abschnitte: a) Vorwäsche, b) Hauptwäsche und c) Nachwäsche.

a) Vorwäsche: Das Rohdestillat bis 175° wird im Scheidetrichter zweimal mit je 10 Vol.-% Natronlauge 1,1 je 5 Minuten lang durchgeschüttelt[116]). (Aus dem festgestellten Gewicht des Rohdestil-

[114]) s. A. Spilker, Sonderabdruck des Artikels „Steinkohlenteer" in Muspratt Chemie, 4. Aufl.

[115]) Der ursprünglichen Kolonne wurde hier ein etwas längerer Hals gegeben, damit die Dämpfe möglichst wenig in Berührung mit dem Kork kommen. Als Füllung sind geblasene Hohlkugeln den runden Vollkugeln vorzuziehen; die letzteren liegen zu dicht gepackt und hindern bei den höher siedenden Fraktionen den Rücklauf.

[116]) Sehr vorteilhaft läßt sich für diese Versuche ein von der Fa. Ufer, Essen, empfohlener Glaswäscher (s. S. 79) benützen, dessen sehr gut wirken-

lates wird dessen Volum unter Annahme eines spezifischen Gewichtes von 0,9 berechnet.) Die Waschflüssigkeiten werden jedesmal gut absitzen gelassen und zwecks Kontrolle ihres Volums in einen Meßzylinder abgezogen; sie sind praktisch benzolfrei. Hieran schließt sich eine weitere Wäsche mit 10 Vol.-% Schwefelsäure (1,33), die in der gleichen Weise durchgeführt wird. Bildet sich hierbei eine Schlammschicht, so ist diese sorgfältig abzuziehen und mit Wasserdampf auszublasen; das hierbei gegebenenfalls erhaltene Benzol wird der Hauptmenge im Scheidetrichter zugefügt. In dieser Vorwäsche werden die im Rohbenzol enthaltenen basischen und sauren Bestandteile entfernt.

b) Hauptwäsche. Diese besteht in einer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und bezweckt die Entfernung bzw. die Polymerisation der im Rohbenzol enthaltenen ungesättigten Verbindungen, nach deren Menge sich die Menge der Schwefelsäure richtet; für normale Kokereibenzole genügen im allgemeinen 5 Vol.-%. Diese kommen in 4 Portionen à 1,25% zur Anwendung. Nach Zugabe des ersten Viertels wird das Benzol 7,5 Minuten lang kräftig geschüttelt; hierbei erwärmt sich der Inhalt des Scheidetrichters mehr oder weniger, je nach dem Gehalt des Rohbenzols an ungesättigten Verbindungen, so daß man durch Lüften des Stopfens den Überdruck aufheben muß. Dann setzt man das zweite Viertel Säure zu und schüttelt wieder 7,5 Minuten. Jetzt läßt man $^1/_2$ Stunde lang absitzen und zieht die verbliebene Schwefelsäure samt dem gebildeten Säureharz ab; da eine Trennungsschicht zwischen Harz und Benzol nicht zu sehen ist, zieht man eine geringe Menge des letzteren mit ab, die man nach kurzem Stehenlassen wieder zurückgießt.

Die gleiche Operation wird mit dem dritten bzw. vierten Viertel Schwefelsäure wiederholt.

Vor der Weiterbehandlung werden die Säureharze gesammelt und mit Wasserdampf ausdestilliert; das hierbei anfallende Benzol wird zu der Hauptmenge hinzugegeben.

c) Nachwäsche. An das Abziehen des zweiten Säureharzes schließt sich die sog. Nachwäsche, die in einer Behandlung mit je 1 Vol.-% Wasser, 5 Vol.-% Natronlauge 1,1[117]) und 1 Vol.-% Wasser besteht. Setzt sich hierbei das erste Wasser nicht ab, so fügt man die Natronlauge hinzu und schüttelt weiter. Die abgezogenen Wasch-

---

der Saugrührer von einer Druckluftturbine nach Dargatz angetrieben werden kann.

117) Genügt diese Menge nicht zur Entsäuerung des Benzols, so muß ein zweitesmal mit Lauge nachgewaschen werden.

flüssigkeiten werden in Meßzylinder abgezogen und nachgemessen; sie dürfen kein Benzol enthalten und sind gegebenenfalls durch Destillation mit Wasserdampf zu prüfen. Schließlich wäscht man mit 1 Vol.-% Wasser nach und läßt längere Zeit, am besten über Nacht, absitzen. Nach dem Abziehen des Wassers wird das gewaschene Benzol in eine rund 2,5 Liter fassende Kupferblase eingewogen; die Differenz der Gewichte: Rohdestillat — 175° minus gewaschenes, wasserfreies Rohdestillat ergibt den „direkten“ Waschverlust. Etwa im Benzol noch vorhandenes Wasser geht beim Destillieren über und scheidet sich im ersten Destillat aus; dieses wird deshalb wieder in einem Scheidetrichter aufgefangen; das Wasser wird abgetrennt und von dem Gewicht des gewaschenen Rohdestillates in Abzug gebracht; um den entsprechenden Betrag vergrößert sich der direkte Waschverlust. Als Destillate werden abgenommen:

Fraktion —105° gereinigtes 90er-Benzol,
Fraktion 105—115° gereinigtes 90er-Toluol,
Fraktion 115—150° gereinigtes Lösungsbenzol I,
Fraktion 150—175° gereinigtes Lösungsbenzol II.

Der über 175° verbleibende Rückstand gilt als „indirekter“ Waschverlust; der festgestellte Destillationsverlust II wird zu dem ersten hinzugerechnet. Die so erhaltenen Produkte werden weiter auf Siedeverhalten, Bromverbrauch, Wäschereaktion usw. untersucht.

Die Untersuchung eines Rohbenzols oder eines Leichtöls nach der geschilderten Methode ist umständlich und zeitraubend, dafür kann man sie den Betriebsverhältnissen anpassen, sowohl was Menge und Konzentration der anzuwendenden Schwefelsäure, als auch die Art der zu erzeugenden Produkte anbelangt. Für die Zwecke einer Betriebskontrolle ist sie natürlich zu langwierig; bei Produkten laufender Erzeugung, deren Zusammensetzung keinen oder doch nur geringen Schwankungen ausgesetzt ist, kann sie durch die als Bromtitrationsmethode bezeichnete Methode ersetzt werden[118]), die folgendermaßen ausgeführt wird: 500 g der zu untersuchenden Probe werden in eine rund 750 ccm fassende Kupferblase eingewogen und an der D.B.V.-Kolonne destilliert, wobei eine Fraktion bis 175° abgenommen wird. Destillat und Rückstand werden gewogen, desgleichen wird der Destillationsverlust bestimmt. Das erhaltene Destillat wird zur Entfernung von Phenolen und Schwefelwasserstoff mit verdünnter Natronlauge (1,1), dann mit destilliertem Wasser geschüttelt, und zwecks Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bromiert.

[118]) Vgl. Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteeres, Bd. I, S. 1012.

5 ccm des gereinigten Destillates werden in einen Schüttelzylinder zu 20 ccm 20proz. Schwefelsäure gegeben; dann fügt man einen Überschuß an einer n/10 Bromlösung hinzu (enthaltend 9,9183 g Kaliumbromid und 2,7833 g Kaliumbromat pro Liter), schüttelt 5 Minuten gut durch, fügt einige ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung und etwas Jodstärke hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung zurück. Die dem Gehalt an ungesättigten Verbindungen entsprechende Anzahl ccm n/10 Bromlösung ist dann gleich der zugefügten Menge minus der beim Zurücktitrieren verbrauchten Menge Thiosulfat. Da der Verbrauch an Brom neben anderen Faktoren auch etwas von dem angewandten Überschuß abhängig ist, fügt man in einem zweiten Versuch nur soviel n/10 Bromlösung hinzu, als einem Überschuß von 5 ccm entspricht und wiederholt die Bestimmung; die jetzt für den Bromverbrauch gefundene Anzahl ccm n/10 Bromlösung wird der weiteren Berechnung zugrunde gelegt.

Unter der Voraussetzung, daß das zugefügte Brom nur auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe einwirkte, daß die Menge der einzelnen Komponenten bekannt wäre und nur einfache Addition eintreten würde[119]), ließe sich aus der verbrauchten Anzahl ccm n/10 Bromlösung die in 5 ccm Destillat enthaltene Menge ungesättigter Verbindungen berechnen. Hieraus ergibt sich, daß die Bromtitrationsmethode im Prinzip nur für Rohbenzole bekannter Zusammensetzung angewendet werden kann. Handelt es sich um die laufende Untersuchung von Rohbenzolen einer bestimmten Erzeugung, so kann man so vorgehen, daß man in einer Reihe von vergleichenden Bestimmungen Waschverlust (nach der Waschmethode) und Bromverbrauch (nach der Bromtitrationsmethode) bestimmt und beide Werte zueinander in Parallele setzt. Man findet dann, daß einem bestimmten Waschverlust (direkter und indirekter zusammen) ein bestimmter Bromverbrauch (bei Anwendung von 5 ccm Benzolfraktion bis 175°) entspricht; aus den gefundenen Zahlen kann man einen Faktor f berechnen (f = Waschverlust pro 1 ccm Bromverbrauch), der erlaubt, aus dem Bromverbrauch auf den wirklichen Waschverlust zu schließen. Bei Benzolen, welche nennenswerte Mengen an paraffinischen Olefinen enthalten (z. B. Vertikalofenbenzole, Ölgas- und Crackbenzole, Benzole aus Öfen mit Innenabsaugung) ist die Bromtitrationsmethode überhaupt nicht anwendbar; bei diesen, ebenso wie bei Kokereirohbenzolen unbekannter Zusammensetzung soll immer die Waschmethode angewendet werden.

[119]) In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall.

5. Bestimmung des Gehaltes an Benzol und Toluol. 2 kg des zu untersuchenden Rohbenzols werden nach 4. fraktioniert und mit Schwefelsäure gewaschen; das raffinierte Rohbenzol —175° wird an einer D.B.V.-Kolonne bei 140° abdestilliert; diese Fraktion wird einer Feinfraktionierung in der Apparatur der D.B.V.[120]) unterzogen.

6. Paraffine und Naphthene. In einen starkwandigen Scheidetrichter mit sehr gut eingeschliffenem Stopfen gibt man 150 ccm 100proz. Schwefelsäure, welche 3% Silbersulfat enthält und kühlt Scheidetrichter und Inhalt in Eiswasser mit gestoßenem Eis ab. Für das Eiswasser benutzt man ein flaches Becken, das so dimensioniert ist, daß man den Scheidetrichter teilweise eintauchen und darin um seine Achse drehen kann, ohne daß dabei Wasser an den oberen oder unteren Stopfen kommen darf. Beim Herausnehmen läßt man jedesmal gut abtropfen und bewegt den Scheidetrichter über einem zusammengeknüllten Handtuch, so daß alles anhaftende Wasser entfernt wird.

Man fügt jetzt ca. 10 ccm des zu untersuchenden Benzols hinzu, schüttelt um und kühlt sofort; das wechselweise Schütteln und Abkühlen wiederholt man so lange, bis das Benzol entweder ganz aufgelöst ist oder augenscheinlich sein Volum nicht mehr verändert. Bei der Sulfurierung wird pro 1 Mol. Benzol 1 Mol Wasser frei, auf 10 ccm Benzol, = rund 8,8 g, demnach 2 g Wasser, welches die Schwefelsäure verdünnt. Um die für die Sulfurierung notwendige Konzentration aufrechtzuerhalten, werden jetzt 25 ccm Schwefelsäure mit 20% Anhydrid zugefügt; dieses abwechselnde Zusetzen von je 10 ccm Kohlenwasserstoff und 25 ccm anhydridhaltiger Schwefelsäure wird so lange wiederholt, bis die zur Untersuchung bereitgestellte Menge Benzol zur Gänze aufgearbeitet ist. Nach beendeter Reaktion läßt man den Inhalt des Scheidetrichters vorsichtig und in einzelnen Anteilen auf feingestoßenes Eis laufen, das sich in einem 2-Liter-Rundkolben befindet, und destilliert das Umsulfurierte mit Wasserdampf über. Das Destillat fängt man in einem graduierten Schüttelzylinder oder in einer mit Glasstöpsel verschließbaren Bürette auf, läßt das Wasser ab, fügt pro 1 ccm Kohlenwasserstoff 5 ccm 100proz. Schwefelsäure mit 3% Silbersulfat hinzu, schüttelt etwa $^1/_4$ Stunde, läßt längere Zeit absitzen und liest die Menge der nichtsulfurierten Kohlenwasserstoffe ab.

Enthält das Benzol Schwefelkohlenstoff, so wird diese mit den

[120]) Br. Chem. 20, 181 (1939).

Aliphaten bestimmt und muß von dem bei der Sulfurierung verbliebenen Rückstand in Abzug gebracht werden.

Das Arbeiten mit rauchender Schwefelsäure ist nicht ungefährlich und verlangt besondere Vorsichtsmaßregeln; das Tragen einer Schutzbrille ist unbedingt notwendig.

7. Schwefelverbindungen. Als Schwefelverbindungen kommen in den Kokereirohbenzolen in der Hauptsache Schwefelkohlenstoff und Thiophen vor; daneben treten noch Schwefelwasser-

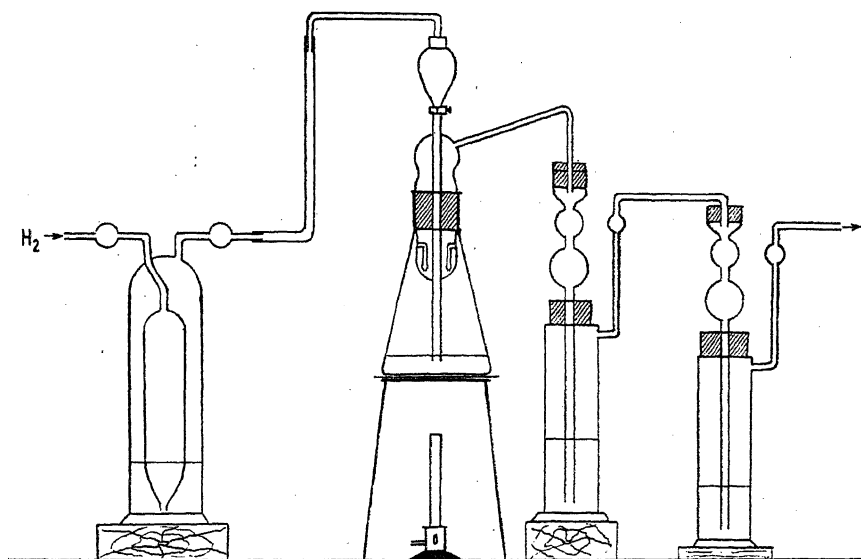



Abb. 62. Apparatur für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Rohbenzol

stoff und elementarer Schwefel auf neben geringen Mengen bis Spuren von Merkaptanen, Sulfiden, Disulfiden usw. Die einwandfreie Bestimmung der einzelnen Schwefelverbindungen im Rohbenzol, besonders der spurenweise vorkommenden, ist eine recht komplizierte Aufgabe, die in all ihren Teilen noch nicht zufriedenstellend gelöst zu sein scheint[121]).

a) Gesamtschwefel. Als genaueste Bestimmung des Gesamtschwefels ist die Oxydation mittels rauchender Salpetersäure im Cariusrohr zu betrachten. Bei einem Gehalt an Schwefel von 0,4%

[121]) Vgl. Bestimmung von Schwefel und Schwefelverbind. in Benzinen: Faragher, Morrell und Monroe, Ind. Engng. Chem. 19, 128 (1927).

sind in der Einwage von 0,2 g allerdings nur 0,8 mg Schwefel enthalten, welcher rund 6,5 mg Bariumsulfat entsprechen, so daß die Benützung einer Mikrowaage wünschenswert ist. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie alle Verbindungsformeln des Schwefels, flüchtige wie nichtflüchtige, verlustlos erfaßt; eine Störung der Analyse durch in der Laboratoriumsluft enthaltene schweflige Säure ist ausgeschlossen. Zudem können mehrere Proben nebeneinander ausgeführt werden, allerdings ist für die Durchführung der Oxydation ein besonderer Raum erfordert.

b) Schwefelwasserstoff. 100 ccm Rohbenzol werden mit 50 ccm n/1 Natronlauge gut durchgeschüttelt und mit 25 ccm Wasser nachgewaschen; die wäßrigen Lösungen werden vereinigt und in einem Kattwinkelkolben übergeführt[122]). Der Kolben ist als Weithalskolben (Abb. 62) ausgebildet, in dessen Hals ein eingeschliffener Einsatz eingesetzt wird, der als Waschvorlage dient und mit 50 ccm Wasser beschickt wird. Der Kolben ist an eine Vorlage angeschlossen, welche 25 ccm Kadmiumacetatlösung enthält (25 g Kadmiumacetat + 200 g Eisessig mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt). Vor Beginn des Versuches leitet man 5 Minuten lang Wasserstoff durch die Apparatur, fügt 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt während 15 Minuten und läßt im Wasserstoffstrom erkalten (Gase durch ein Loch im Fensterrahmen ableiten). Nach Beendigung des Versuches gibt man zu dem Inhalt der Vorlage einen Überschuß an n/10 Jodlösung und 5 ccm verdünnter Salzsäure; der aus dem Kadmiumsulfid freigemachte Schwefelwasserstoff reduziert das Jod zu Jodwasserstoff; der Überschuß an Jod wird mit n/10 Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm Jodlösung n/10 entspricht 1,704 mg H_2S.

In offenen Gefäßen verdampft der Schwefelwasserstoff ziemlich rasch, auch wird ein Teil davon zu elementarem Schwefel oxydiert; die diesbezügliche Untersuchung muß deshalb möglichst rasch nach der Probenahme vorgenommen werden, wobei als Probegefäß eine enghalsige Literflasche, die sofort verstöpselt wird, genommen werden kann.

c) Elementarer Schwefel. 100 ccm Rohbenzol werden nach b) sorgfältig von Schwefelwasserstoff befreit und dann mit 2 ccm reinem Quecksilber $^1/_2$ Stunde lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Man läßt gut absitzen, gießt das Benzol durch ein Filter, läßt das an diesem haftende Benzol verdunsten und spült das gebildete Quecksilbersulfid mit 1proz. Salzsäure zusammen mit dem Queck-

[122]) Teer und Bitumen **26**, 267 (1928).

silber auf das Filter; dieses durchstößt man mit einem feinen Draht, so daß das Quecksilber abläuft; das Sulfid bleibt auf dem Filter zurück, welches man dann nach einem Vorschlag von Kattwinkel (loc. cit. S. 266) in den unter b) beschriebenen Kolben bringt. Das Quecksilbersulfid wird mittels konzentrierter Salzsäure zersetzt. Der in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff wird im Kadmiumacetat aufgefangen: 1 ccm n/10 Jodlösung entspricht 1,6 mg Schwefel[123]).

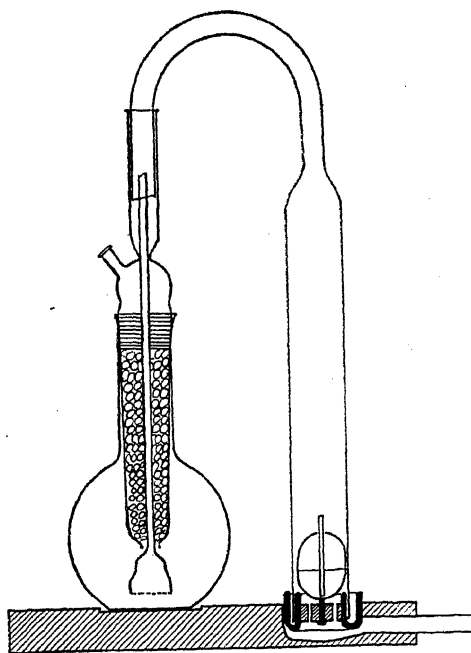



Abb. 63. Apparatur der National Benzole Association für die Bestimmung von Schwefel in Benzolen

d) Flüchtiger Schwefel. Bei der Bestimmung des organisch gebundenen flüchtigen Schwefels ist es notwendig, etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff wie auch den elementaren Schwefel zu entfernen; dieses geschieht durch Behandlung des Rohbenzols mit Natronlauge und darauffolgendem Ausschütteln mit Quecksilber.

Die Bestimmung des flüchtigen Schwefels erfolgt, indem eine bestimmte Menge Benzol entweder allein, oder in Mischung mit Alkohol, in einer geeigneten Vorrichtung verbrannt wird; der Schwefel

123) s. auch Kiemstedt, Br. Chem. 13, 310 (1932).

geht hierbei in schweflige Säure über, die zu Schwefelsäure oxydiert und titrimetrisch bestimmt wird.

Für die Verbrennung des Benzols ist eine Reihe von Speziallampen vorgeschlagen worden; in ihrer einfachsten Form läßt sich eine derartige Lampe aus einem Wägegläschen herstellen, das mit einem gutdichtenden Kork verschlossen wird. Dieser ist durchbohrt und trägt ein enges Rohr aus schwerschmelzbarem Glas oder aus Quarz, durch welches ein geeigneter, nicht zu stark kohlender Docht gezogen wird. Je nach dem Schwefelgehalt mißt man 2—5 ccm des zu untersuchenden Benzols ein, gibt das 4—5fache an reinem Alkohol hinzu, wartet bis die Flüssigkeit im Docht hochgestiegen ist, befeuchtet diesen mit 1—2 Tropfen Alkohol, zündet an und stellt die Lampe unter die Absaugevorrichtung. Während der Verbrennung saugt man die Verbrennungsgase mittels Wasserstrahlpumpe oder Vakuum durch 1—2 vorgeschaltete Waschflaschen, die mit einer Lösung von ca. 60 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd gefüllt sind. Die Lösung wird vor Verwendung genau neutralisiert. Nach Beendigung des Versuches kocht man die Lösung bis zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds und titriert nach dem Abkühlen die gebildete Schwefelsäure mit n/10 NaOH gegen Methylorange oder Methylrot: 1 ccm n/10 NaOH entspricht 1,6 mg Schwefel.

Da Spuren von schwefliger Säure an dem Absaugezylinder haften bleiben können, ist dieser vor der Bestimmung der Schwefelsäure mit Wasser auszuwaschen, die Waschwässer werden zu der Hauptlösung hinzugegeben.

In dieser einfachen Form der Verbrennung kann der im Benzol enthaltene flüchtige Schwefel genügend genau bestimmt werden. Die Methode leidet jedoch wie alle ihre Abwandlungen an einigen grundsätzlichen Nachteilen. Die Verdünnung des Benzols mit Alkohol ist notwendig, um eine rußfrei brennende Flamme zu bekommen; da der Alkohol schwefelhaltig sein kann, zudem seine Menge das Vier- bis Fünffache des angewandten Benzols beträgt, so fällt bei geringen Schwefelgehalten im Benzol dieser Umstand ins Gewicht. Eine zweite Fehlerquelle liegt in der angesaugten Verbrennungsluft, die in einem chemischen Laboratorium wohl selten frei von schwefliger Säure ist. Aus diesen Gründen soll gleichzeitig mit der eigentlichen Verbrennung ein Leerversuch angesetzt werden.

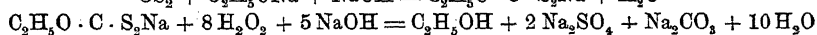
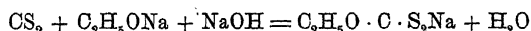
Eine besondere Durchbildung erfuhr diese Methode durch die Arbeiten der National Benzole Association, welche zu der Konstruktion einer dochtlosen Lampe führten (Abb. 63); nähere An-

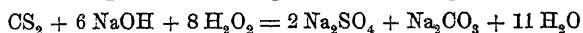
gaben siehe Standard Specifications for Benzole and Allied Products 1929, S. 71. Die Apparatur der Benzole Association kann leicht zu Reihenanalysen verwendet werden, indem mehrere Apparaturen nebeneinander aufgestellt und bei einem Minimum an Aufsicht gleichzeitig betrieben werden können.

e) Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs wurde früher nach der von Hofmann herrührenden Xanthogenat-Methode[124]) oder in einer ihrer Modifikationen[125]) vorgenommen; an ihrer Stelle empfiehlt sich die folgende Methode, welche einfacher und rascher arbeitet und ebenso genaue Resultate gibt: Man mischt 25 ccm Benzol (frei von Schwefelwasserstoff) mit 70 ccm Alkohol, fügt 10 ccm n/1 Natronlauge zu, schüttelt um und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Dann fügt man 6 ccm Perhydrol (säurefrei) hinzu, läßt wieder $^1/_2$ Stunde stehen, destilliert den Alkohol auf dem Wasserbad ab, fügt 10 ccm n/1 Schwefelsäure hinzu, kocht auf, kühlt ab und titriert mit n/5 Natronlauge gegen Phenolphtalein als Indikator; 1 ccm n/5 NaOH entspricht 3,8 mg CS_2. (Leerversuch mit Alkohol mit Perhydrol notwendig!)

Die Gleichungen, nach denen die Reaktion verläuft, sind folgende:

$$CS_2 + C_2H_5ONa + NaOH = C_2H_5O \cdot C \cdot S_2Na + H_2O$$

$$C_2H_5O \cdot C \cdot S_2Na + 8\,H_2O_2 + 5\,NaOH = C_2H_5OH + 2\,Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + 10\,H_2O$$

Diese können in folgende Gleichung zusammengezogen werden:

$$CS_2 + 6\,NaOH + 8\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + 11\,H_2O$$

Auf ein Mol. CS_2 werden demnach 6 Mole NaOH verbraucht, während ein Mol Na_2CO_3 gebildet wird; da dieses titrimetrisch 2 Mol NaOH entspricht, so beträgt der Gesamtverbrauch an Alkali 4 Mol NaOH oder 4000 ccm n/1 Lösung. Wird nach der Beendigung der Oxydation eine der ursprünglichen Menge NaOH entsprechende Menge n/1 Schwefelsäure zugesetzt, so stellt diese jetzt einen Überschuß dar, und zwar um soviel, als der verbrauchten Menge NaOH, nach Abzug des gebildeten Na_2CO_3 entspricht, pro 1 Mol CS_2 also 4000 ccm. Bei der Schlußtitration sind dann zur vollständigen Neutralisierung wieder 4000 ccm n/1 NaOH erfordert. Einem Mol CS_2 entsprechen demnach bei der Rücktitration 4000 ccm NaOH: 1 ccm n/5 NaOH entspricht jetzt

$$\frac{76 \cdot 1000}{4000 \cdot 5} = 3{,}8 \text{ mg } CS_2.$$

Bei Anwesenheit von viel Thiophen neben wenig Schwefelkohlenstoff kann auch ein geringer Teil des Thiophens oxydiert werden[126]); aus diesem

[124]) s. Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteeres, Bd. I, S. 970.

[125]) s. z. B. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 1921, Bd. 1, S. 655.

[126]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., Bd. I, Teil 3, S. 117 (1920).

Grunde ist es notwendig, die angegebene Menge von 6 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd nicht zu überschreiten.

f) Thiophen. Die Menge des im Rohbenzol enthaltenen Thiophen spielt insofern eine Rolle, als aus Produkten mit hohem Gehalt an Thiophen Reinbenzole erhalten werden, die in bezug auf diese Schwefelverbindungen den gestellten Anforderungen nicht immer entsprechen. Für die Bestimmung des Thiophens und seiner Homologen im Rohbenzol ist die Isatinreaktion (s. S. 209) nicht verwertbar, da hier beim Schütteln mit isatinhaltiger Schwefelsäure aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Polymerisationsprodukte entstehen, welche die Reaktion stören. Auch die von Denigès[127]) und Dimroth[128]) angegebenen Methoden, die auf der Bildung unlöslicher Additionsverbindungen zwischen Thiophen und Quecksilbersalzen beruhen, versagen hier, zum Teil deswegen, weil auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mitreagieren können. In vielen Fällen wird man den Gehalt an Thiophenschwefel mit für die Praxis genügender Genauigkeit als die Differenz: flüchtiger Schwefel minus Schwefelkohlenstoffschwefel, annehmen können.

IV. Untersuchung der Handelsbenzole

Die in der Technik hergestellten Produkte sind entweder die Individuen Benzol, Toluol oder Xylol selbst (wobei die drei isomeren Xylole als ein Produkt gelten) oder Gemische dieser Kohlenwasserstoffe in verschiedenem Verhältnis. Reinbenzol, Reintoluol und Reinxylol sind demnach Erzeugnisse, welche die Kohlenwasserstoffe C_6H_6, $C_6H_5 . CH_3$ und $C_6H_5 . (CH_3)_2$ in einer Reinheit darstellen, wie sie im technischen Großbetrieb erreichbar ist; „Reinprodukte" soll jedoch nicht bedeuten, daß es sich um chemisch reine Produkte handelt, sondern nur, daß sie bis auf eine geringe Beimischung anderer Stoffe aus dem betreffenden Kohlenwasserstoff bestehen, der mit dem Eigenschaftswort „rein" verbunden ist. Reinbenzol techn. ist demnach nicht chemisch reines Benzol, sondern ein Produkt, das praktisch fast vollständig aus dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 besteht; desgleichen besteht Reintoluol techn. praktisch nur aus Toluol $C_6H_5 . CH_3$ mit höchstens spurenweiser Beimischung von Benzol und Xylol, und Reinxylol techn. nur aus o-, m- und p-Xylol. Reinbenzol techn. enthält z. B. geringe Mengen (einige Zehntel Prozente) von Thiophen, das nur durch einen

[127]) s. Chemiker-Ztg. **29**, 895 (1905).
[128]) B. **35**, 2035 (1902).

umständlichen und verlustreichen Reinigungsprozeß zu entfernen wäre, ebenso enthält Reintoluol das entsprechende Thiotolen; der Ausdruck „Reinbenzol bzw. Reintoluol techn." ist nicht dahin mißzuverstehen, daß damit Produkte zu bezeichnen seien, die frei von diesen Verunreinigungen sind.

Neben den Reinprodukten erscheinen im Handel die sog. (gereinigten) 90er-Produkte, wie 90er-Benzol, 90er-Toluol und 90er-Xylol; es sind dies Produkte, welche in der Hauptsache aus den entsprechenden chemischen Individuen Benzol, Toluol und Xylol (dieses als Gemisch von o-, m- und p-Xylol) bestehen, daneben aber jeweilig noch bestimmte Mengen höher bzw. niedriger siedender Homologen enthalten. 90er-Produkte nennt man sie aus dem Grunde, weil bei der Siedeanalyse bis zu einer bestimmten Temperatur (bei 90er-Benzol 100°, bei 90er-Toluol 120°, bei 90er-Xylol 140°) 90% Destillat übergehen müssen. (Allgemein bezeichnet man als Benzol x-prozentig ein Produkt, das bei der Destillation bis 100° x% Destillat ergibt.)

Weitere Handelsprodukte sind die verschiedenen Lösungsbenzole (Solventnaphtha), die in der Hauptsache aus Xylol und den höheren Homologen des Benzols bestehen.

Während in den Jahren vor dem Kriege der größte Teil des Rohbenzols auf Reinprodukte oder gereinigte Produkte aufgearbeitet wurde, haben sich diese Verhältnisse heute dahin geändert, daß hauptsächlich Motorenbenzol: eine Mischung von Benzol, Toluol und Xylol und höheren Homologen, erzeugt wird. Es wird in Mischung mit Benzin und Alkohol oder mit beiden gleichzeitig verwendet und ist besonders wegen seiner großen Klopffestigkeit geschätzt. Die gereinigten 90er-Produkte inkl. Xylol und Lösungsbenzol dienen in der Hauptsache als Lösungs- und als Extraktionsmittel, das 90er-Benzol auch als Ausgangsprodukt bei der Herstellung organischer Farbstoffe. Dem gleichen Zwecke dient das Reinbenzol, während Reintoluol hauptsächlich für die Herstellung von Sacharin und von Trinitrotoluol, in geringerem Maße auch für diejenige von Benzoësäure genommen wird.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Handelsbenzole kehren die einzelnen Punkte: Farbe, Siedeanalyse, Schwefelsäurereaktion usw. immer wieder; in ihrer Ausführung sind die entsprechenden Analysenmethoden für alle Produkte mehr oder weniger gleich, so daß sie zusammenhängend besprochen werden können.

1. Farbe. Reinprodukte und gereinigte 90er-Produkte sollen wasserhell sein, auf keinen Fall jedoch tiefer gefärbt als eine Lösung von 0,2 ccm

n/10 Jodlösung in 1000 ccm Wasser. Bei der geringen Menge Jodlösung, die angewandt wird, darf das Wasser selbst keinen Jodverbrauch haben; ein derartiges Wasser enthält man durch Destillation eines schwach mit Schwefelsäure angesäuerten und mit Kaliumpermanganat versetzten Wassers aus einer Glasapparatur. Sehr gut eignet sich hierzu ein Schwickerath-Kolben mit abnehmbarem Kühler (Abb. 64); das Wasser wird erst eine Stunde erhitzt, wobei der Kühler als Rückflußkühler wirkt, dann dreht man den Kühler um und destilliert ab, wobei man die ersten 100 ccm verwirft und rund 750 ccm als reines destilliertes Wasser auffängt. Für den Farbvergleich benutzt man zweckmäßig Schottsche Kolorimeterröhren mit aufgeschliffener Klarglasplatte; das zu untersuchende Benzol und die Vergleichslösung werden in 2 möglichst gleiche Zylinder bis zur gleichen Höhe eingefüllt und in der Durchsicht gegen eine weiße Fläche beobachtet (s. S. 160).

Während Reinprodukte und gereinigte Produkte normalerweise wasserhell sind, kann bei Motorenbenzol und bei Lösungsbenzolen gelegentlich

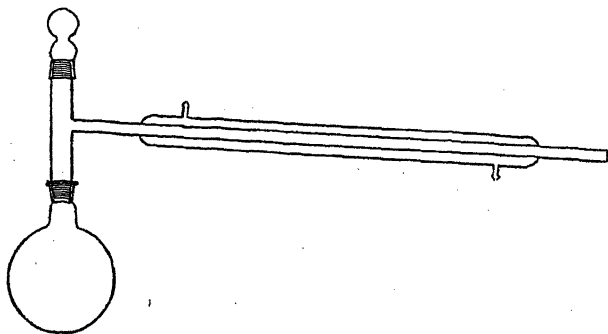



Abb. 64. Schwickerath-Kolben

schon eine in größerer Schicht merkliche Gelbfärbung auftreten, ohne daß ihre Verwendbarkeit dadurch irgendwie leiden würde. Man hat verschiedentlich versucht, Farbnormen für diese Produkte aufzustellen, ohne zu allgemein angenommenen Vorschlägen zu kommen.

2. Spezifisches Gewicht. Bei der Beurteilung der Handelsbenzole spielt dieses nur eine geringe Rolle; für laufende Bestimmungen genügt eine in Einheiten der dritten Dezimale geteilte Spindel. Vorzuziehen sind behördlich geeichte und auf Wasser von $4^0 = 1$ (oder 1000 Aräometergrade) eingerichtete Instrumente. Die so abgelesene Zahl ergibt, nach entsprechender Korrektur, das spez. Gewicht bei t^0, bezogen auf Wasser von 4^0, also d_4^t. Als Korrekturen sind eventuell anzubringen:

a) eine durch das Instrument selbst bedingte Korrektur;
b) eine Korrektur, die dadurch bedingt ist, daß die Oberflächenspannung der für die Eichung benutzten Lösung und der Benzole nicht gleich ist;
c) eine Korrektur, die dadurch bedingt ist, daß das Volum des Aräometers bei t^0 nicht mit dem Volum bei der Eichtemperatur übereinstimmt.

Mit Ausnahme der eventuellen Fehlerkorrekturen des Instrumentes

selbst können die Korrekturen nach b) und c) vernachlässigt werden, da ihr Einfluß sich höchstens in 1—2 Einheiten der vierten Dezimale ausdrückt.

Soll das spez. Gewicht mit einer Genauigkeit von 2—3 Einheiten der vierten Dezimale bestimmt werden, so ist die Bestimmung mittels Pyknometer durchzuführen. Bei nur gelegentlicher Benützung desselben ist immer gleichzeitig der Wasserwert neu zu bestimmen, wozu nur ausgekochtes und wieder abgekühltes destilliertes Wasser genommen werden darf. Die Bestimmung soll möglichst bei 20° vorgenommen und auf Wasser von 4° = 1 und auf luftleeren Raum umgerechnet werden.

Bezeichnet man als spez. Gewicht d das Verhältnis des Gewichtes eines bestimmten Volums V einer Substanz (P_2) zu dem Gewicht desselben Volums Wasser (P_1) bei derselben Temperatur t, so ist

$$d_t^t = \frac{P_2}{P_1} \qquad (1)$$

Ist Q_t die Dichte des Wassers bei t°, so ist

$$P_1 = V Q_t \text{ und } d_t^t = \frac{P_2}{V Q_t} \qquad (2)$$

Da jedoch das als Bezugssubstanz gewählte Wasser bei 4° seine größte Dichte (1,000) hat, ist man dahin übereingekommen, als „spezifisches Gewicht d_4^t“ einer Substanz das Verhältnis des Gewichtes P_2 eines bestimmten Volums V, gemessen bei der Temperatur t° zu dem Gewicht desselben Volums V Wasser von 4° zu bezeichnen: d. h.

$$d_4^t = \frac{P_2}{V Q_4} \qquad (3)$$

Hieraus ergibt sich dann:

$$d_t^t \quad \frac{P_2}{V Q_4} \quad \text{und } d_4^t = d_t^t \cdot Q_t \qquad (4)$$

Bei der Bestimmung des spez. Gewichtes mittels Pyknometer sind 3 Wägungen erfordert:

a) Wägung des leeren Pyknometers (= P g);
b) Wägung des Pyknometers + Wasser (= P_1 g);
c) Wägung des Pyknometers + Substanz (= P_2 g).

Bei der Bestimmung des Gewichtes des leeren Pyknometers wägt man die im Pyknometer befindliche Luft mit; dieses Mehrgewicht wird aber ausgeglichen durch den Auftrieb, den das Pyknometer in der umgebenden Luft erleidet. Das Gewicht P bedarf also keiner Korrektur. Bei den Wägungen b) und c) entfällt das Gewicht der eingeschlossenen Luft, dagegen bleibt der Auftrieb; die auf der Waage abgelesenen Gewichte sind demnach zu niedrig und sind um das Gewicht L der Luft, deren Volum dem Volum des Pyknometers entspricht, zu erhöhen:

$$P'_1 = P_1 + L$$
$$P'_2 = P_2 + L$$

Es ist dann nach 1):

$$d^t = \frac{P_2 + L}{P_1 + L}$$

Ist s die Dichte der Luft bei t^0, so ist $L = Vs$; V ist gleich dem wirklichen Gewicht des Wassers bei t^0, dividiert durch die Dichte Q_t des Wassers bei t^0:

$$V = \frac{P_1 + L}{Q_t} \quad \text{und} \quad L = \left(\frac{P_1 + L}{Q_t}\right) s, \text{ bzw. } \frac{P_1 s}{Q_t - s} \tag{5}$$

Es ist demnach:

$$d_t^t = \frac{P_2 + \frac{P_1 s}{Q_t - s}}{P_1 + \frac{P_1 s}{Q_t - s}}$$

woraus sich nach den entsprechenden Umformungen ergibt:

$$Q_t d_t^t = \frac{P_2}{P_1}(Q_t - s) + s \tag{6}$$

Da nach (4) $Q_t d_t^t = d_4^t$ ist, so folgt schließlich:

$$d_4^t = \frac{P_2}{P_1}(Q_t - s) + s \tag{7}$$

Führt man die Bestimmungen bei $t = 20^0$ oder in der Nähe dieser Temperatur aus, so kann $s = 0{,}0012$ gesetzt werden. Um Umrechnungen zu vermeiden, sollen derartige Bestimmungen immer bei 20^0 durchgeführt werden; in diesem Falle ist $Q_t = 0{,}99826$, so daß $d_4^t = 0{,}9971 \frac{P_2}{P_1} + 0{,}0012$ ist.

Wird die Bestimmung bei einer Temperatur vorgenommen, die nicht allzusehr von 20^0 verschieden ist, so wird d_4^t auf d_4^{20} umgerechnet; für Benzol beträgt die Änderung des spez. Gewichtes pro 1^0 0,0010, für Toluol und die anderen Benzolkohlenwasserstoffe 0,0009.

3. S i e d e a n a l y s e. Als Kennzeichen für die Reinheit einer Substanz dient die Tatsache, daß sie bei einem bestimmten Druck bei einer bestimmten und konstant bleibenden Temperatur siedet; sie hat einen Siedepunkt. Einen derartigen Siedepunkt haben die chemisch reinen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und die Xylole usw. Mischungen dieser haben ein Siedeintervall, d. h. bei konstant bleibendem Drucke sieden sie innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, wobei die Siedetemperatur mit fortschreitender Destillation ansteigt. Trägt man in einem rechtwinkeligen Koordinatennetz die zueinander gehörenden Siedetemperaturen und Destillatmengen auf, so erhält man die sog. Siedekurve.

Die Siedeanalyse wird in der Hauptsache nach zwei verschiedenen Arbeitsweisen durchgeführt, welche hier eingehend beschrieben werden.

a) Die erste ist aus der Benzinindustrie übernommen und benützt als Siedegefäß den in dieser üblichen Glaskolben nach Engler, weshalb sie auch kurz als Engler-Destillation bezeichnet wird. Die Siedeapparatur besteht aus Kolben, Thermometer, Kühler und Auffanggefäß, die in ihren Abmessungen natürlich genau festgelegt sein müssen; nur bei Anwendung der gleichen normierten Apparaturen können bei Ausführung der Analyse an zwei verschiedenen Stellen übereinstimmende Resultate erwartet werden. In Abb. 65 ist eine der-

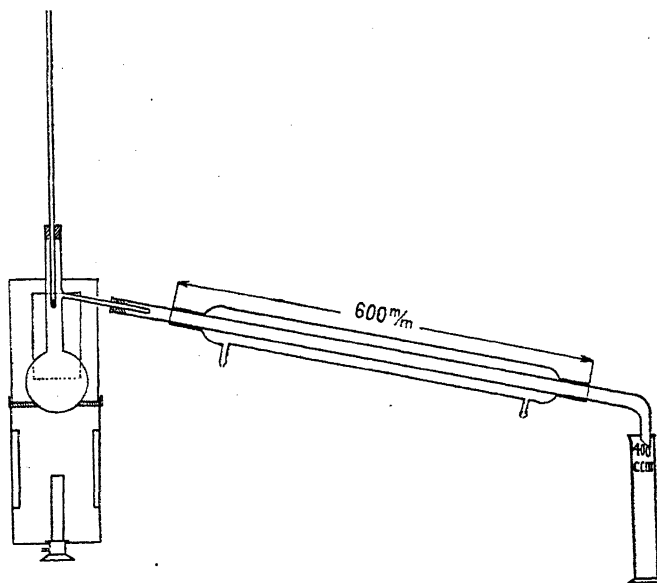



Abb. 65. Apparatur für die Siedeanalyse von Benzolen nach Engler

artige Apparatur dargestellt, wie sie von der englischen Benzolvereinigung (National Benzole Association) für die Durchführung der Siedeanalyse für alle Benzolprodukte: Leichtöl, Motorenbenzol, 90er-Produkte, Reinprodukte und Lösungsbenzole, angewandt wird[129]). (Betreffend Abmessungen der einzelnen Teile, Thermometer usw. siehe die Originalvorschrift.)

Durchführung der Analyse: 100 ccm des zu untersuchenden Benzols werden in einem Meßzylinder abgemessen und in den Destillationskolben übergeführt; der gut abgetropfte Meßzylinder

[129]) Vgl. Standard Specifications for Benzole and Allied Products, 1929, S. 55.

wird ohne weitere Reinigung als Auffanggefäß für das Destillat benutzt. Dann wird der Kolben mit dem Kühler verbunden und das entsprechende Thermometer so eingesetzt, daß das untere Ende der Kapillare sich in gleicher Höhe mit der unteren Kante des Ablaufrohres befindet. Der Kolbeninhalt wird langsam erhitzt, damit das Quecksilbergefäß des Thermometers Zeit hat, die Temperatur der aufsteigenden Dämpfe anzunehmen. Während der Destillation steht der Kolben auf einer quadratischen Asbestplatte (150 mm Seitenlänge), in deren Mitte ein Loch von 38 mm ($\pm$ 1 mm) ausgespart ist; zum Abhalten des Luftzuges dient ein Metallzylinder mit zwei Glimmerfenstern. Als Siedebeginn (drip point) wird diejenige Temperatur abgelesen, bei welcher der erste Tropfen vom Kühlerende in den Meßzylinder fällt. Die Destillation wird so geführt, daß bis zum Schluß 5 ccm pro Minute übergehen; als Endpunkt (dry point) gilt jene Temperatur, bei welcher der Boden des Kolbens frei von Flüssigkeit erscheint. Das Ablesen erfolgt entweder fortlaufend, ohne Unterbrechung der Destillation, wenn das Quecksilber einen bestimmten Teilstrich, z. B. 100^0 erreicht (running point), oder mit Unterbrechung der Destillation, wobei die Destillation bei einer bestimmten Temperatur (stop point) abgebrochen wird; in diesem Falle wird, wenn diese Temperatur erreicht ist, die Flamme abgedreht und der Kühler 2 Minuten lang abtropfen gelassen[130]).

Die für den Anfangspunkt (drip point) und den Endpunkt (dry point) gefundenen Zahlen gelten nur als angenäherte und sind demgemäß bei der Festlegung von Siedegrenzen für ein bestimmtes Produkt zu behandeln[131]). Was den Endpunkt anbelangt, so ist, besonders bei Verwendung von Glaskolben, gegen Ende der Destillation eine Überhitzung schwer zu vermeiden, wodurch der festzustellende Wert beeinflußt wird. Für den Beginn der Destillation (Tropfpunkt) wird eine zu niedrige Temperatur gefunden, da bei der vorgeschriebenen Stellung des Thermometers die Quecksilbersäule die Temperatur der übergehenden Dämpfe noch nicht angenommen hat, wenn der erste Tropfen am Kühlerende abfällt. Bei allen Produkten, bei denen nicht eine bestimmte Temperatur als Siedebeginn festgesetzt ist und die nicht Reinprodukte sind, stört dieser Umstand weiter nicht. Bei Reinprodukten berücksichtigt die von der National Benzole Association normierte Arbeitsweise obige Tatsache dadurch, daß auf die

[130]) s. Stand. Spec., S. 59.

[131]) loc. cit., S. 63.

Bestimmung des Siedebeginns verzichtet wird und die Temperaturen abgelesen werden, bei denen 5% und 95%, oder 5% und 97% übergehen.

In den einzelnen Ländern sind für die Benzoldestillation nach Engler nicht die gleichen Apparaturen im Gebrauch; in allen diesbezüglichen Arbeitsweisen ist jedoch die Stellung des Thermometers die gleiche. Wird zwischen Käufer und Verkäufer Durchführung der Siedeanalyse nach Engler vereinbart, so ist auf das oben Gesagte Rücksicht zu nehmen, und zwar nicht nur bei Reinprodukten, sondern bei allen Produkten, bei denen ein bestimmter Siedebeginn festgelegt wird.

Aus der Definition der Siedetemperatur als derjenigen Temperatur, bei welcher die Dampfspannung des untersuchten Stoffes dem auf ihm lastenden Druck gleich ist, ergibt sich die Abhängigkeit der so definierten Größe von dem Druck. Jede Angabe über Siedetemperatur muß also von einer Angabe des dazugehörigen Druckes begleitet sein. Für die Praxis der Untersuchung von Benzolprodukten ergibt sich daraus die Notwendigkeit, alle Angaben auf einen bestimmten Druck zu beziehen; nachdem derartige Siedeanalysen bei gewöhnlichem Druck ausgeführt werden, wählt man als Bezugsdruck den Normaldruck und reduziert die bei dem Druck $P \gtrless 760$ mm gefundenen Werte auf diesen. Hierzu kann man die von S. Young[132]) aufgestellte Korrektionsformel benützen:

$$\Delta t = \alpha (760 - P)(t + 273)$$

in welcher t die beobachtete Temperatur, P den wirklichen Barometerdruck und α eine Konstante bedeutet, die für Benzolkohlenwasserstoffe allgemein mit 0,00012 angenommen werden kann, wenn der Wert P sich nicht allzu sehr von 760 mm entfernt. Um die jeweilige Ausrechnung der Korrektur zu ersparen, kann man Korrektionstabellen aufstellen, welche z. B. die pro 1 mm Druckabweichung gegen 760 mm an der abgelesenen Temperatur anzubringende Korrektur enthalten, die bei einem wirklichen Druck unter 760 mm zu dem gefundenen Temperaturwert hinzuzurechnen, bei einem solchen über 760 mm abzuziehen ist.

Bei der wissenschaftlich exakten Bestimmung eines Siedepunktes soll das benützte Thermometer immer derart im Siedegefäß angebracht sein, daß seine Quecksilbersäule ganz vom Dampf umspült

[132]) s. S. 20.

ist; derartige Angaben sind durch die Schreibweise Kp_{760} (korr.) oder Kp_{760} F. g. i. D. (Faden ganz im Dampf) gekennzeichnet.

Bei der Bestimmung der Siedeanalyse von Benzolprodukten ist ein derartiges Anbringen des Thermometers nicht üblich und in den meisten Fällen, außer bei Reinbenzol oder Reintoluol, auch nicht möglich. Die wegen des herausragenden Fadens anzubringende Korrektur kann man nach der Formel

$$\Delta t = \frac{n(t_1 - t_2)}{6300}$$

berechnen, in welcher n die Anzahl der herausragenden Grade, t_1 die abgelesene Temperatur und t_2 die mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens bedeuten[133]). Durch Wahl geeigneter Thermometer kann die erforderte Korrektur so klein gemacht werden, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann; bei Reinprodukten spielt sie keine Rolle, da man hier nur ein Siedeintervall bestimmt, bei Motorenbenzolen, Rohbenzolen usw. läßt man sie mit Absicht weg, da sie sich ja mit steigender Temperatur ändert und mit fortschreitender Destillation immer neu berechnet werden müßte. Um bei der Analyse an zwei verschiedenen Stellen trotzdem übereinstimmende Resultate zu bekommen, ist es dann natürlich notwendig, daß genau gleich dimensionierte Thermometer benützt werden.

b) Aus den Kreisen der deutschen Benzolindustrie heraus hat man frühzeitig eine andere Siedeapparatur entwickelt, deren hauptsächlichster Unterschied gegenüber der Engler-Apparatur in der Verwendung eines Kupferkolbens statt eines Glaskolbens beruht[134]). Mittels eines gläsernen Aufsatzes, des sog. T-Stückes, wird der Kolben mit einem Liebig-Kühler verbunden; die genauen Abmessungen aller Teile sind aus Abb. 66—69 zu ersehen. Als Thermometer dienen solche mit beweglicher Skala; diese werden vor jeder Siedeanalyse, in Betriebslaboratorien zu Beginn einer jeden Schicht, auf den Siedepunkt von destilliertem Wasser eingestellt, wodurch die Berechnung einer Korrektur wegen des von 760 mm abweichenden wirklichen Barometerdruckes entfällt. Die Skala des Thermometers ist an einer Spindel befestigt und kann mittels einer Schraube ver-

[133]) Am genauesten zu bestimmen mit Hilfe eines Fadenthermometers nach Mahlke.

[134]) Diese Methode geht hauptsächlich auf die Arbeiten von Bannow (Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. 8, S. 35) zurück und wurde von Krämer-Spilker in die Benzolindustrie eingeführt; sie wird allgemein als Methode nach Krämer-Spilker oder als D.B.V.-Methode bezeichnet.

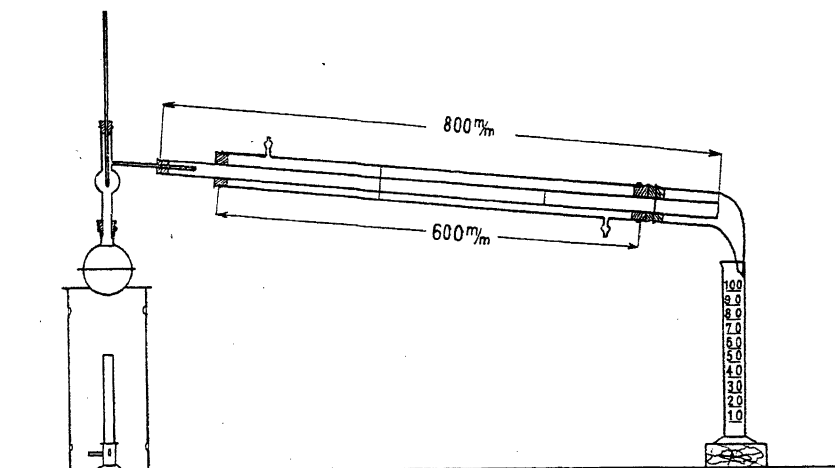



Abb. 66. Apparatur der D.B.V. für die Bestimmung der Siedeanalyse von Handelsbenzolen

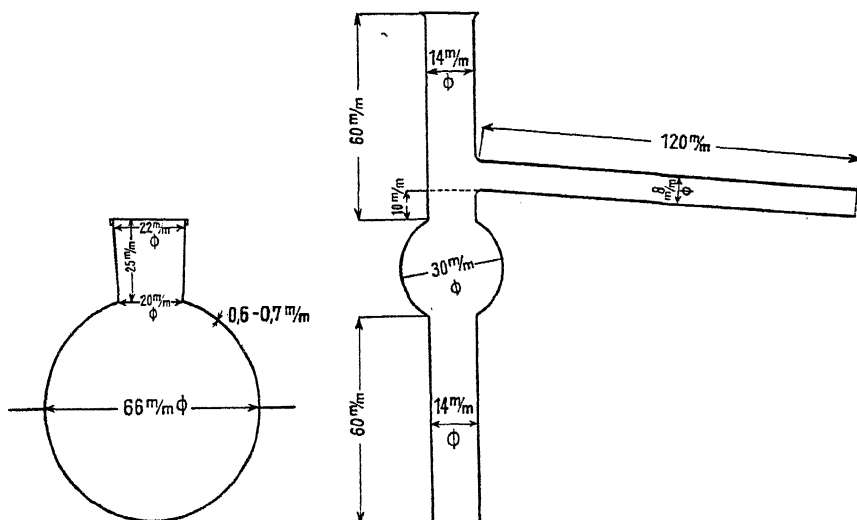



Abb. 67. Kupferblase für die Benzol-Siedeanalyse

Abb. 68. T-Stück für die Benzol-Siedeanalyse

schoben werden, eine zweite Schraube dient zum Feststellen der Skala (Abb. 70). Zwecks Einstellen der Thermometer werden diese mittels Kork in ein zum Teil mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß (Abb. 71) eingesetzt, dessen Inhalt zum Sieden erhitzt wird (das Einsetzen erfolgt derart, daß der Teilstrich 100° sich knapp über dem

Kork befindet; da durch die Einwirkung des Wasserdampfes die Korke weich und undicht werden, ist beim Einstellen nicht der Kork zu benutzen, mit dem das Thermometer später in das T-Stück der Sicdeapparatur eingesetzt werden soll). Der sich entwickelnde Dampf bespült die Thermometer und entweicht durch einen besonderen Stutzen. Hat das Thermometer die Temperatur des Wasserdampfes angenommen und ändert sich die Stellung des Quecksilberfadens nicht mehr, verschiebt man die Skala, bis ihr 100er-Punkt mit dem oberen Ende der Quecksilbersäule zur Deckung kommt, und fixiert sie mittels der Stellschraube. Da 100° die Siedetemperatur destillierten Wassers

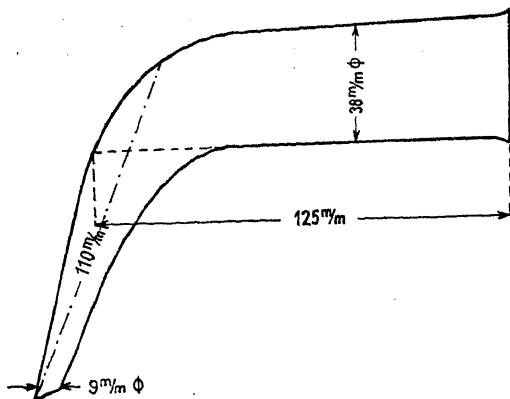



Abb. 69. Vorstoß für die Benzol-Siedeanalyse

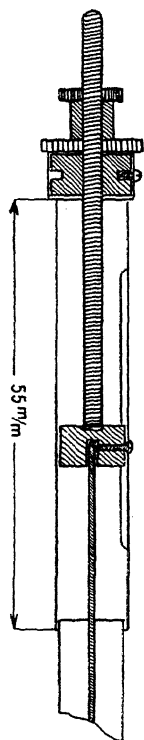



Abb. 70. Thermometerspindel

bei 760 mm ist, werden alle späteren Angaben selbsttätig auf diesen Druck reduziert; für Betriebslaboratorien, in denen derartige Analysen fortlaufend von ungelernten Hilfskräften ausgeführt werden, bedeutet der Fortfall auszurechnender Korrekturen eine große Erleichterung und eine Steigerung der Zuverlässigkeit der gefundenen Resultate.

Die Durchführung einer Siedeanalyse im Kupferkolben gestaltet sich folgendermaßen: 100 ccm des zu untersuchenden Produktes werden in die Blase eingemessen; der gut abgetropfte Meßzylinder dient zum Auffangen des Destillates. Blase und Kühler werden mittels des T-Stückes verbunden, über das untere Ende des Kühlers wird der (richtig!) abgeschrägte Vorstoß geschoben, der das Destillat so ab-

leitet, daß es an der Wand des Meßzylinders herunterfließt. Die Blase steht auf einem als „Ofen" bezeichneten Untersatz und wird langsam mit einem mit blauer Flamme brennenden Brenner erhitzt. Das Thermometer ist so angebracht, daß seine Quecksilberkugel sich in

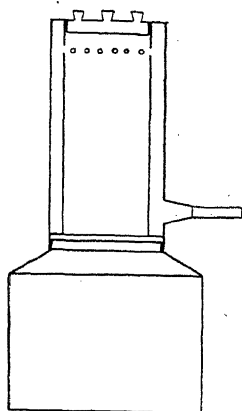
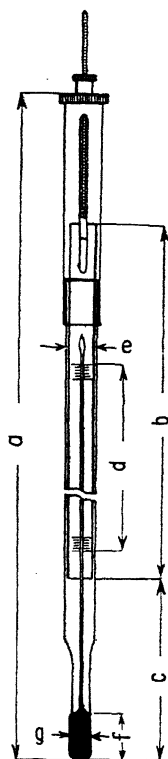



Abb. 71. Einstellgefäße für Thermometer

Abb. 72.

Zu Abb. 72
Abmessungen der benützten einstellbaren Thermometer

	Rein-benzol	Motoren-benzol	Kresol	
a) Gesamtlänge	370—380	390—400	300—310	mm
b) Länge der Skala . . .	260—270	290—300	190—195	„
c) Entfernung der Skala vom unteren Ende . .	40—45	45—50	45—50	„
d) Länge der Kalibrierung	200—210	190—195	155—160	„
e) ∅ des Thermometers .	7—8	7—8	7—8	„
f) Länge des Hg-Gefäßes .	8—9	10—12	9—11	„
g) ∅ des Hg-Gefäßes . .	5—6	5—6	5—6	„
Einteilung in °C . . .	+60°—120° 0,1°	+55°—250° 0,2°	+157°—220° 0,2°	

der Mitte der Erweiterung des T-Stückes befindet und soll die Temperatur der übergehenden Dämpfe angenommen haben, wenn die Destillation beginnt, d. h. wenn der erste Tropfen vom Kühlerende in den Vorstoß fällt[135]). Das Destillationstempo soll möglichst zwei Tropfen in der Sekunde = ca. 5 ccm pro Minute sein und sich während der Destillation nicht ändern. Die Ablesung erfolgt fortlaufend, ohne

[135]) Dies wird mit Sicherheit auf folgendem Wege erreicht: Während des Anheizens ist das Thermometer so angebracht, daß die Hg-Kugel sich nicht in der Mitte des T-Stückes, sondern etwas tiefer, etwa im Kolbenhals, befindet. Sobald der erste Tropfen vom T-Stück abfällt, zieht man das Thermometer hoch und beläßt es von jetzt ab in seiner normalen Stellung.

Unterbrechung der Destillation, entweder von 10 zu 10% Destillat oder bei bestimmten, im voraus festgelegten Temperaturen; Anfang, 90er- und 95er-Punkt sollen immer abgelesen werden. (Auch die Siedeanalyse anderer Teerprodukte wird in dieser Art durchgeführt — Öle, Trikresole, Pyridinbasen —, worauf schon wiederholt hingewiesen wurde.) Sind 95% der Füllung überdestilliert, so wird die Destillation abgebrochen; die Blase wird abgenommen, mit dem Destillat ausgespült und zum Abtropfen und Trocknen weggestellt. Die Teilung der verwendeten Thermometer beträgt bei denjenigen für Reinbenzol und Reintoluol 0,1°, für Reinxylol 0,2° und für die übrigen Produkte 0,5°; eine Korrektur für den herausragenden Faden findet nicht statt. Eine nähere Kennzeichnung der Thermometer fehlt bis jetzt, außer der Angabe, daß sie dünn im Glas sein sollen und daß der äußere Durchmesser nicht mehr als der halbe Durchmesser des Siederohrs (T-Stück) betragen soll. (In Abb. 72 sind die genauen Abmessungen der Thermometer gegeben, die für die Feststellung von Siededaten in dem vorliegenden Buche nach obiger Methode benutzt wurden[136]).

Bei der Durchführung von Siedeanalysen ist bei allen Benzolprodukten darauf zu achten, daß diese wasserfrei sind; dies ist besonders wichtig bei Reinprodukten, die gegebenenfalls entwässert werden müssen (entweder mit geglühtem Natriumsulfat oder mit Silicagel — Blaugel! —). Wenn auch die Löslichkeit des Wassers im Benzol nur einige Zehntel Prozente beträgt, so genügt diese geringe Menge doch, um die Siedeanalyse zu stören. Da Wasser und Benzol ein konstant siedendes Gemisch bilden (Kp. = 67° bei 760 mm), in welchem 1 Teil Wasser auf 9 Teile Benzol kommt, so zeigen wasserhaltige Reinbenzole eine Erniedrigung des Siedebeginns. Ein Reinbenzol mit 0,2% gelöstem und emulgiertem Wasser kann aufgefaßt werden als eine Mischung von 98% Benzol ($Kp_{760} = 80°$) und 2% eines Gemisches von Benzol mit Wasser; der Siedebeginn einer derartigen Mischung liegt bei 79,7°. Reintoluol und Reinxylol zeigen geringere Löslichkeit für Wasser, dafür ist der Unterschied zwischen der Siedetemperatur des wasserfreien Kohlenwasserstoffes und des Gemisches von Kohlenwasserstoff und Wasser größer.

---

[136]) Es ist darauf zu achten, daß alle Thermometer eine oben erweiterte Kapillare haben und daß diese unterhalb der Einstellvorrichtung endet. Ist dies nicht der Fall, so ist es nicht möglich, einen abgerissenen Teil des Hg-Fadens durch Hinauftreiben in die erweiterte Kapillare mit dem Hauptfaden wieder zu vereinigen.

Gleichfalls bei Reinprodukten ist darauf zu achten, daß die Temperatur, bei welcher die zur Siedeanalyse verwendeten 100 ccm abgemessen werden und die Temperatur des aufgefangenen Destillates keine zu großen Unterschiede aufweisen; hierauf ist in Betriebslaboratorien, in welche die Proben manchmal aus im Freien liegenden Behältern kommen, zu achten. Bezeichnet z. B. bei einem Reinbenzol:

t_1 die Temperatur des eingemessenen Volums Reinbenzol ($V_1 = 100$ ccm),

t_2 die Temperatur des Destillates,

so berechnet sich das Volum V_2 der angewandten 100 ccm zu: $V_2 = V_1 [1 + a (t_2 - t_1) + b (t_2 - t_1)^2 + c (t_2 - t_1)^3]$, oder bei Beschränkung auf das erste Glied: $V_2 = 100 [1 + a (t_2 - t_1)]$. Nach Kopp[137]) ist $a = 0{,}00117626$; ist jetzt $t_2 - t_1 = 10^0$, so wird $V_2 = 101{,}2$ ccm (hierbei ist die Volumänderung des Meßzylinders vernachlässigt). Die Destillation wird bei 95% Destillat abgebrochen, die $\frac{95 \cdot 100}{101{,}2} = 93{,}9$ ccm Füllung entsprechen; da bei Reinprodukten die Temperatur zwischen 90 und 95% Destillat rasch steigt, wird der 95er-Punkt zu niedrig gefunden!

4. Trübungspunkt. Benzol löst nur geringe Mengen von Wasser, Toluol und Xylol noch weniger; nach Hill[138]) beträgt die Löslichkeit von Wasser in Benzol bei 15^0 0,05%, bei 50^0 0,156%; von anderen Autoren wird sie etwas größer und zwar bei 20^0 mit 0,1 bis 0,2% angegeben. Als Trübungspunkt bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher sich das in Benzol gelöste Wasser ausscheidet; die Bestimmung dieser Temperatur ist von Bedeutung bei Motorenbenzolen, da das sich bei niedriger Temperatur ausscheidende Wasser bei Temperaturen unter 0^0 gefriert. Die Bestimmung des Trübungspunktes erfolgt in der Art, daß man rund 10 ccm des zu untersuchenden Benzols in ein trockenes Reagensglas gießt und unter dauerndem Umrühren mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer abkühlt (Eis bzw. Eiswasser). Von Zeit zu Zeit nimmt man das Reagensglas aus dem Kühlbad heraus und stellt auf die Weise die Temperatur fest, bei welcher sich das Benzol trübt. Ob ein Benzol Spuren von Wasser enthält, sieht man bei der Siedeanalyse; in diesem Falle zeigt sich zu Beginn des Siedens im Siederohr ein trüber Ring, und die ersten, vom Siederohr anfallenden Tropfen sind milchig trüb. Eine genaue Be-

[137]) s. Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteers, Bd. I, 241.

[138]) Z. Am. Chem. Soc. **45**, 1143 (1923).

stimmung des Wassers kann man nach den Methoden von Schütz und Klauditz[139]) oder von Dittrich und Konrad[140]) vornehmen.

5. Erstarrungspunkt. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes kommt nur bei solchen Produkten in Betracht, welche in der

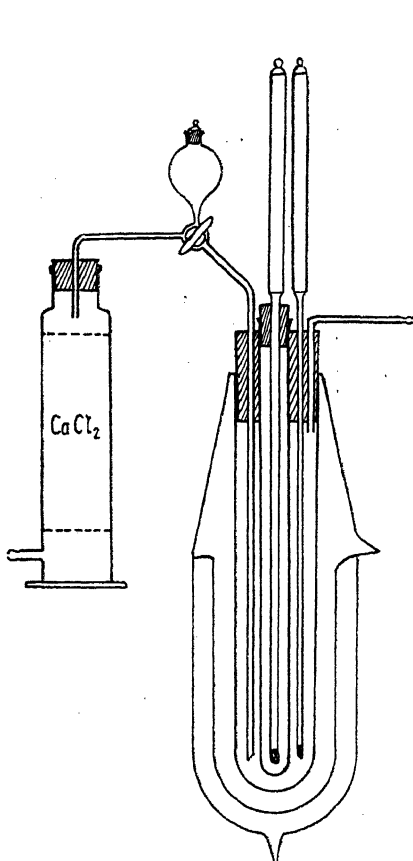



Abb. 73. Apparat nach Stelling für die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Benzolen

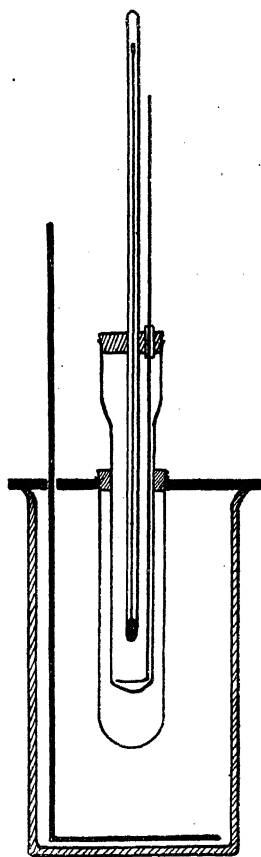



Abb. 74. Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Reinbenzol

Hauptsache Benzol enthalten, also bei Motorenbenzolen, 90er-Benzol und Reinbenzol. Für laufende Betriebsproben bestimmt man bei den beiden ersten Produkten statt des Erstarrungspunktes den Auftaupunkt als die Temperatur, bei welcher das erstarrte Benzol wieder

[139]) Zeitschr. f. angew. Chem. **44**, 42 (1931).
[140]) Zeitschr. f. angew. Chem. **44**, 532 (1931).

vollständig flüssig geworden ist. Man füllt rund 10 ccm des zu untersuchenden Produktes in ein trockenes Reagensglas, kühlt unter Rühren mit einem Thermometer in einem Kühlbad (Eis oder Kältemischung) ab, bis das Benzol erstarrt ist; dann nimmt man das Reagensglas aus dem Kühlbad heraus, wischt es außen ab und beobachtet unter dauerndem Rühren das Ansteigen der Temperatur, bis alles wieder zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist. Ein auf den Auftaupunkt zu untersuchendes Benzol muß natürlich frei von Wasser sein. Der Auftaupunkt liegt etwas höher als der Erstarrungspunkt.

Bei der Bestimmung des Auftaupunktes nach dieser Arbeitsweise ist darauf zu achten, daß die Temperatur während des Auftauens nicht konstant bleibt und zuletzt ziemlich rasch ansteigt, so daß die Ablesung nicht sehr genau ist. Bei Proben, wo z. B. ein bestimmter Erstarrungspunkt (oder Schmelzpunkt) garantiert wird, soll die Bestimmung in dem Apparat nach Stelling[141]) (Abb. 73) vorgenommen werden, bei dem verdampfenden Äther als Kühlflüssigkeit benützt wird. Für Reinbenzole, die über 0^0 erstarren, kann auch die in Abb. 74 dargestellte, einfache Apparatur benützt werden, die als Kühlflüssigkeit Eiswasser benutzt. (Das Rühren kann mit der Hand, natürlich auch elektromagnetisch vorgenommen werden, wie in den üblichen Lab-Apparaten bei der Bestimmung der Gefrierpunktsdepression zur Ermittelung des Molekulargewichtes.)

Je mehr Toluol bzw. Xylol das betreffende Produkt enthält, desto niedriger ist der Erstarrungspunkt; diesbezügliche Zahlen gibt Tab. 47.

Tabelle 47

Vol.-% Benzol	Vol.-% Toluol	Vol.-% Xylol	Erst.-Pkt. Grad	Vol.-% Benzol	Vol.-% Toluol	Vol.-% Xylol	Erst.-Pkt. Grad
100	—	—	5,8	70	5	25	—10,5
95	5	—	3,0	75	20	5	— 8,8
90	10	—	0,2	75	15	10	— 8,4
85	15	—	— 2,5	75	10	15	— 8,0
80	20	—	— 6,0	75	5	20	— 7,6
75	25	—	— 9,0	80	15	5	— 5,5
70	30	—	—12,2	80	10	10	— 5,1
70	25	5	—11,7	80	5	15	— 4,8
70	20	10	—11,5	85	10	5	— 2,3
70	15	15	—11,1	85	5	10	— 2,1
70	10	20	—10,8	90	5	5	+ 0,6

Da auch Spuren von Wasser den Erstarrungspunkt herunterdrükken, muß das Benzol vor Ausführung der Probe sorgfältig getrocknet

[141]) s. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, VI. Aufl., S. 232.

werden. Als Thermometer benutzt man ein in 0,1° geteiltes, dessen Länge so bemessen ist, daß der 0°-Punkt gerade oberhalb des Stopfens liegt, mit dem das innere Reagensglas verschlossen ist.

6. Schwefelsäurereaktion. Diese gibt ein Bild von dem Raffinationsgrad des untersuchten Benzols. Je nach Menge und Konzentration der bei der Raffination angewandten Schwefelsäure bleibt eine mehr oder weniger große Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe zurück. Schüttelt man ein derartiges Handelsbenzol mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich diese in verschieden starkem Maße; die auftretenden Färbungen vergleicht man mit Farbtypen und gewinnt so ein Bild über den Raffinationsgrad der untersuchten Probe. In ein kleines Schüttelfläschchen (Abb. 75) mit eingeschliffenem Stopfen und einer Marke bei 5 und 10 ccm (Gesamtinhalt 15 ccm) werden 5 ccm 96proz. Schwefelsäure, die rein weiß sein muß, eingefüllt und mit 5 ccm des zu untersuchenden Benzols überschichtet. Dann schüttelt man 5 Minuten lang kräftig durch und läßt absitzen, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben. Als Farbtypen dienen Lösungen von Kaliumbichromat in 50proz. Schwefelsäure, welche nach ihrem Gehalt an Bichromat im Liter Lösung abgestuft sind und auch danach bezeichnet werden: Type 2,0 bedeutet z. B., daß nach dem Schütteln die Farbe der konz. Schwefelsäure gleich ist derjenigen einer Lösung von Kaliumbichromat in 50proz. Schwefelsäure, welche 2,0 g Bichromat im Liter enthält. Gebräuchlich sind die Farbtypen 0,3, 0,5, 0,8, 1,0 bis 10; die Steigerung kann etwa bis 50 fortgesetzt werden, oberhalb welcher Konzentration die Farbvertiefung nicht mehr mit der Konzentration gleichmäßig ansteigt.

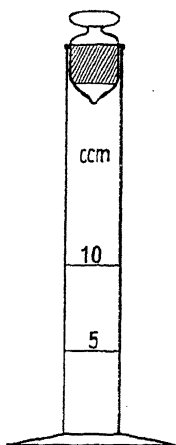



Abb. 75. Schüttelfläschchen

Die Schwefelsäurereaktion sollte in dieser Form nur bei solchen Handelsprodukten angewendet werden, bei denen ein minimaler Gehalt an ungesättigten Produkten erfordert ist, also bei gereinigten und bei Reinprodukten. Auf Motorenbenzole ist sie nicht anwendbar und wird durch die Bestimmung des Abdampfrückstandes und des Oxydationstestes ersetzt.

7. Bromverbrauch. Auch diese Probe dient zur Kennzeichnung des Raffinationsgrades der Handelsbenzole und soll, wie die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure, nur bei Reinprodukten und

bei gereinigten Produkten, nicht aber bei Motorenbenzolen, angewandt werden. In einem Schüttelzylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen überschichtet man 10 ccm 20proz. Schwefelsäure mit 5 ccm des zu untersuchenden Benzols und setzt eine bestimmte Menge einer n/10 Bromlösung (s. S. 179) hinzu, die so bemessen ist, daß ein geringer Überschuß an Brom vorhanden ist. Den Zylinder wickelt man in ein Tuch, zwecks Abhalten des direkten Lichtes, und schüttelt 5 Minuten lang, setzt dann 10proz. Kaliumjodidlösung und einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß an Brom mit n/10 Thiosulfat zurück. In einem zweiten Versuch fügt man die im Vorversuch verbrauchte Bromlösung hinzu, schüttelt 5 Minuten lang und bringt einen Tropfen des Benzols mittels Glasstab auf ein frisch bereitetes Jodzinkstärkepapier; ist ein Überschuß an Brom vorhanden, so entsteht sofort ein kornblumenblauer Fleck[142]). Man verringert dann in weiteren Versuchen den Zusatz an Bromlösung, bis die Blaufärbung des Indikatorpapieres gerade noch eintritt. 1 ccm n/10 Bromlösung enthält 0,008 g Br; der Bromverbrauch wird angegeben pro 100 ccm Benzol und ist demnach gleich 0,008 . 20 . Anzahl der verbrauchten ccm n/10 Bromlösung.

Für die Bereitung der Jodzinkstärkelösung werden 4 g Weizenstärke, 20 g Zinkchlorid und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist (Lösung A). Daneben werden 1 g Zinkstaub, 2 g Jod und 10 ccm Wasser in einem mit Luftkühler versehenen Kölbchen erwärmt, bis alles Jod verschwunden ist; die Lösung wird nach dem Abkühlen filtriert (Lösung B). Beide Lösungen werden zusammengegossen; die Mischung wird auf einen Liter aufgefüllt, einige Tage im Dunkeln stehengelassen und filtriert. Das jeweils verwendete Reagenspapier wird frisch hergestellt, indem man einige Tropfen der Lösung auf einen Streifen Papier gießt und etwas auftrocknen läßt, so daß derselbe noch gut feucht bleibt.

8. Abdampfrückstand[143]). Reinprodukte und gereinigte Produkte geben höchstens Spuren von Abdampfrückstand, so daß eine diesbezügliche Untersuchung sich bei normalen Produkten erübrigt. In Motorenbenzolen, denen man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur teilweise entzogen hat, können diese sich beim Lagern unter dem Einfluß verschiedener Faktoren polymerisieren; derartige Produkte zeigen dann beim Abdampfen einen Rückstand, dessen Menge 5 mg in 100 ccm nicht überschreiten soll. 100 ccm des zu untersuchenden

---

[142]) Ist der Überschuß an Brom sehr groß, so verschwindet der blaue Fleck wieder: das Papier verbrennt.

[143]) Nur bei frisch hergestellten Produkten; bei gelagerten Produkten durch 9. zu ersetzen.

Benzols werden in eine getrocknete und gewogene Glasschale eingemessen; die Schale wird auf ein elektrisch geheiztes, allseits geschlossenes Wasserbad gesetzt, dessen Öffnung so bemessen ist, daß sich das Benzol zur Gänze im Dampfraum befindet. (Abzug, aber ohne Lockflamme!) Ist das Benzol abdestilliert, so gibt man die Schale $^1/_2$ Stunde lang in einen Trockenschrank (100°) und wägt sie nach dem Abkühlen im Exsikkator zurück. (Das gelegentlich vorgeschlagene Abdampfen in Kupferschale ist unstatthaft, da das Kupfer die Polymerisation beschleunigt und höhere Werte für den Abdampfrückstand gibt.) Die auf diese Weise festgestellten Harzmengen bezeichnet man als aktuelle Harze, d. h. als Harze, die im Zeitpunkt der Untersuchung im Benzol fertiggebildet vorliegen; zahlreiche Versuche haben ergeben, daß während des Abdampfens unter den gegebenen Bedingungen eine Vermehrung dieser aktuellen Harze nicht eintritt, außer bei Benzolen mit langem Siedeschwanz, bei denen das Abdampfen sehr lange dauern kann.

9. Oxydationstest. Dieser soll einen Anhaltspunkt geben über die Lagerbeständigkeit von Motorenbenzolen, denen man einen bestimmten Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen belassen hat. Beim Lagern derartiger Produkte kann eine Neubildung von harzartigen Produkten infolge Polymerisation, Einfluß von Sauerstoff usw. eintreten, die unerwünscht sind. Für die Beurteilung solcher Motorenbenzole hat man einen künstlichen Alterungstest eingeführt, der darin besteht, daß sie unter bestimmten Bedingungen mit Sauerstoff behandelt werden. Diese Behandlung kann unter den verschiedensten Verhältnissen von Druck, Temperatur und Dauer erfolgen; für die Untersuchung von Motorenbenzol ist die folgende Methode als derzeitige Norm zu betrachten: In einen mit Schliffkühler versehenen Kolben (Jenaer- oder Pyrexglas oder ein diesen gleiches Qualitätsglas) werden 100 cm des zu untersuchenden Benzols gegeben und 3 Stunden lang im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wird langsam reiner Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 35 ccm pro Minute durchgeleitet (Strömungsmesser) (App. s. Abb. 76). Während der Dauer des Versuches ist darauf zu achten, daß die Kühlung ausreicht und vor allem, daß sie nicht aussetzt; um jede Feuersgefahr zu vermeiden, empfiehlt sich die Anwendung eines elektrisch heizbaren Wasserbades und Aufstellen der Apparatur unter einen Abzug, in dem keine Flamme brennen darf. Nach Ablauf der Kochzeit wird der Kolben mit dem Benzol vom Kühler abgenommen und mittels eines passenden Verbindungsstückes (Abb. 77a) mit einem abstei-

genden Kühler verbunden; das Benzol wird dann etwa zur Hälfte abdestilliert. Den Rest desselben spült man in eine gewogene Glasschale, spült den Kolben mit etwas reinem Methylalkohol nach, den man zum Benzol hinzufügt, verdampft das Benzol, trocknet die Schale $^1/_2$ Stunde lang bei 100° und wägt sie nach dem Erkalten im Exsikkator zurück. Der nach dieser Methode bestimmte Abdampfrückstand (potentielle Harze) soll den Wert von 10 mg pro 100 ccm Benzol nicht überschreiten.

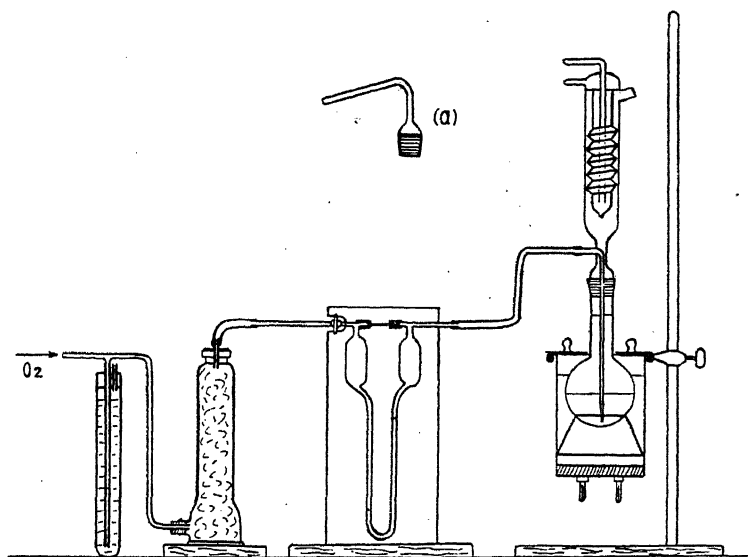



Abb. 76. Apparat zur Bestimmung des Oxydationstestes

10. Korrosion. Benzole, die Schwefelwasserstoff oder elementaren Schwefel, Merkaptane oder Sulfide enthalten, greifen verschiedene Metalle, besonders Leichtmetalle und Kupfer an; diesen Angriff bezeichnet man als Korrosion. Benzole, die keine derartige Einwirkung auf die mit ihnen in Berührung kommenden Metalle zeigen[144]), bezeichnet man als korrosionsfreie oder korrosionsfeste Produkte. Da die einzelnen Metalle in verschiedenem Maße gegen Schwefel empfindlich sind — die größte Empfindlichkeit zeigt Silber —, da zudem die Korrosion bzw. die Bildung des betreffenden Metallsulfids von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig ist — Reaktionszeit und Tem-

[144]) Über die korrodierende Wirkung der einzelnen Schwefelverbindungen: s. Egloff und Morell, Petroleum **16**, 646 (1927).

peratur, Feuchtigkeit usw. —, ist es notwendig, eine diesbezügliche Prüfung unter bestimmten und genau festgelegten Bedingungen vorzunehmen. Im allgemeinen bestimmt man das Verhalten des zu untersuchenden Benzols gegen Kupfer (coppertest).

Ein blank polierter dünner Kupferstreifen (nicht mit den Händen anfassen) von 1 cm Breite und 10 cm Länge wird mit 20 ccm des zu untersuchenden Benzols übergossen und während 3 Stunden bei 50° in einem entsprechenden Wärmebad gehalten. Als solches empfiehlt sich ein elektrisch heizbares Metallgefäß mit Doppelmantel, das für die gleichzeitige Aufnahme mehrerer Proben eingerichtet ist (Abb. 77).

Man hat versucht, diese Probe zu einer quantitativen auszubauen[145]); im allgemeinen wird man sich jedoch mit einer qualitativen Beurteilung begnügen müssen. [Die frühere Kupferschalenprobe — Eindampfen von 100 ccm in einer Kupferschale — ist als nicht zuverlässig von der ASTM (American Society for Testing Materials) verlassen worden.]

In besonderen Fällen wird statt der Prüfung des Verhaltens gegen Kupferblech eine solche gegen Silberblech vorgeschrieben; diese Probe ist jedoch außerordentlich empfindlich und gibt noch bei Mengen von weniger als 1 mg elementarem Schwefel im Liter = weniger als 0,0001% deutliche Reaktion; sie sollte deshalb nur bei Produkten verwendet werden, bei denen auch derartige Spuren von korrodierendem Schwefel noch ausgeschlossen sein sollen.

11. Schwefel und Schwefelverbindungen.

a) Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgt nach der Methode der Nat. Benzole Ass. (s. S. 184); in Fällen, wo nur geringe Mengen von Schwefel vorhanden sind, wie in Reinprodukten, empfiehlt sich die Verbrennung nach Grote[146]) in nachstehender Ausführung (Abb. 78). Das zu untersuchende Benzol wird langsam verdampft, mit Luft gemischt, durch ein elektrisch geheiztes Quarzrohr mit zwei Fritteplatten geleitet, wo die Verbrennung stattfindet. Die gebildete schweflige Säure wird in einer Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert; die gebildete Schwefelsäure wird titriert.

Arbeitsweise. In die Absorptionsvorlage A gibt man 60 ccm einer 3—5proz. Wasserstoffsuperoxydlösung, die vorher genau gegen Methylorange neutralisiert wurde und verteilt sie durch schwaches Saugen derart, daß

[145]) s. Kiemstedt, Br. Chem. **14**, 284 (1933). Die hierzu benötigte Apparatur erzeugt die Firma H. Güttes, Bochum.

[146]) s. Grote und Krekeler, Ang. Chem. **46**, 106 (1933).

über der Fritteplatte B eine Schicht von ca. 3 cm Höhe steht. Dann verbindet man mit dem vorher angeheizten Rohr C, dessen Temperatur bis auf Rotglut gekommen ist und saugt langsam Luft durch. In das Verdampfungsgefäß D gibt man durch den Schenkel E mit Hilfe einer dünnen Pipette

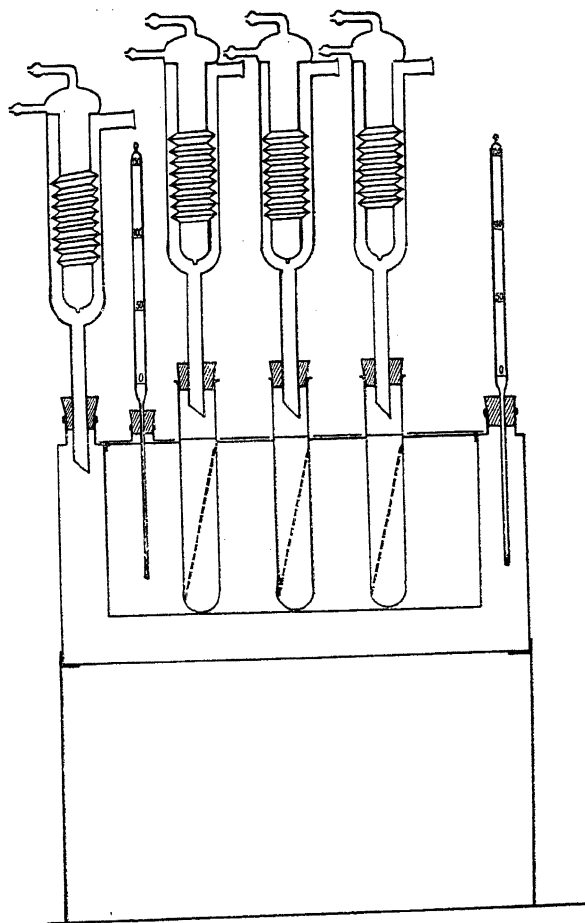



Abb. 77. Apparatur für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Korrosionsproben

5 ccm Benzol hinein, verbindet Schenkel E mit der Waschflasche F bei vorderhand geschlossenem Quetschhahn G. Jetzt verbindet man Schenkel H bei geöffnetem Quetschhahn K mit der Waschflasche K (Sekundär-Luftstrom) und schließt die Vorlage D an das Verbrennungsrohr an. Nach 1—2 Minuten öffnet man langsam den Quetschhahn G, bis ein schwacher Luftstrom durch die Waschflasche F streicht (Primärluft), sich mit Benzol belädt, das beim Durchgang durch die heißen Fritteplatten verbrennt, was an dem Aufleuch-

ten der vorderen Platte sofort zu erkennen ist. Die Verbrennung ist jetzt so zu leiten, daß die gebildete schweflige Säure restlos absorbiert und oxydiert wird, was bei einer Verbrennungsdauer von ca. 4 Stunden pro 5 ccm Benzol gewährleistet ist. Bei Reinbenzol kann die Verdampfung bei normaler Temperatur, bei Reintoluol bei ca. 60°, bei Reinxylol bei ca. 80° vorgenommen werden. Bei Handelsbenzolen, die aus mehreren Komponenten bestehen, tritt infolge der Verdampfung eine Änderung in der Zusammensetzung ein, so daß bei gleicher Temperatur mit fortschreitender Verbrennung die pro Zeiteinheit verdampfte Menge Kohlenwasserstoff abnimmt. Hierdurch würde die Analyse ungebührlich in die Länge gezogen; es empfiehlt sich in diesem Falle, durch langsame Steigerung der Temperatur (Eintauchen der Vorlage D in ein Wasserbad) für gleichmäßige Verdampfung zu sorgen. Bei Proben, die viel Schwefelkohlenstoff enthalten, muß man die Verdampfungstemperatur im Anfang unter 20° halten, da

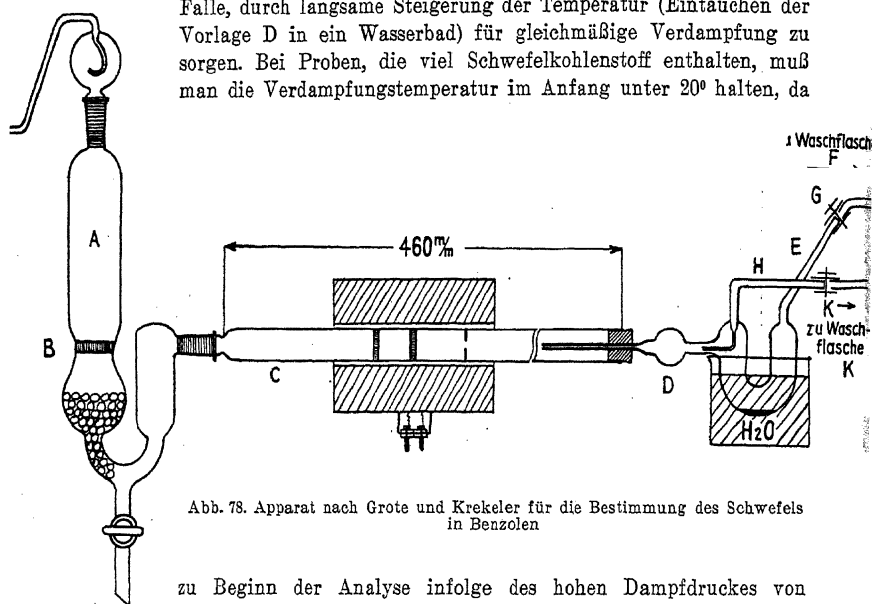



Abb. 78. Apparat nach Grote und Krekeler für die Bestimmung des Schwefels in Benzolen

zu Beginn der Analyse infolge des hohen Dampfdruckes von Schwefelkohlenstoff ein an diesem reiches Gemisch verdampft.

Zeigt die Korrosionsprobe, daß das Benzol frei von korrodierenden Schwefelverbindungen ist, so kann die Untersuchung auf elementaren Schwefel, Schwefelwasserstoff, Merkaptane usw. unterbleiben. In derartigen Fällen kann man annehmen, daß außer Schwefelkohlenstoff und Thiophen keine anderen Schwefelverbindungen in nennenswerter Menge vorhanden sind.

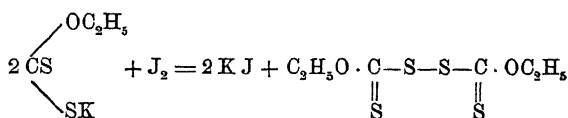
b) Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs erfolgt nach S. 185; sehr gute Resultate gibt auch die folgende Methode [147]), die auch bei geringen Mengen noch anwendbar ist. In einen mit eingeschliffenem Luftkühler versehenen Kochkolben (500 ccm) gibt man 25 ccm Benzol und 25 ccm einer

[147]) H. P. Matuszak, Ind. Engng. Chem. (A. E.) 4, 98 (1932).

n/2 alkoholischen Kalilauge, läßt 1 Stunde stehen, erhitzt bis zum Sieden und kühlt sofort ab. Dann setzt man 100 ccm Wasser und etwas Phenolphthaleinlösung hinzu und solange tropfenweise und unter Umrühren 2 n Essigsäure, bis die Lösung sauer reagiert, fügt dann etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit n/10 Jodlösung auf Blaufärbung.

1 ccm n/10 Jodlösung entspricht 7,6 mg CS_2.

Bei sehr niedrigen Gehalten kann man an Stelle von n/10 Jodlösung n/100 Lösung verwenden und titriert mittels Mikrobürette. Thiophen, in den Mengen, in denen es normalerweise vorkommen kann, ist ohne Einfluß. Die Reaktion beruht auf der Oxydation des gebildeten Kaliumxanthogenats durch Jod:

$$2\,CS\begin{cases} OC_2H_5 \\ SK \end{cases} + J_2 = 2\,KJ + C_2H_5O \cdot \underset{\underset{S}{\parallel}}{C} - S - S - \underset{\underset{S}{\parallel}}{C} \cdot OC_2H_5$$

Mengen unter 0,01% in Reinprodukten und in gereinigten Produkten können kolorimetrisch bestimmt werden (bei Abwesenheit von H_2S), nach einer von Callan, Henderson und Strafford[148]) angegebenen Methode. Man gibt 1 ccm des zu untersuchenden Benzols in ein kleines Schüttelfläschchen (s. Abb. 76, S. 202), fügt 1 ccm Diäthylaminlösung, 1 ccm essigsaures Kupferoxyd in Alkohol hinzu, füllt mit farblosem, technischen Alkohol auf 10 ccm auf, schüttelt um, läßt 20 Minuten stehen und vergleicht die entstandene Färbung mit derjenigen gleichbehandelter Testmuster.

Lösungen: Lösung I. 1 ccm techn. Diäthylamin in 100 ccm reinem, schwefelkohlenstofffreiem Benzol. Lösung II. 0,03 g kryst. Kupferacetat in 100 ccm kaltem Alkohol gelöst.

Für den raschen qualitativen Nachweis von Mengen bis etwa 0,05 g in 100 ccm genügt die bekannte Probe mit Phenylhydrazin; zu 10 ccm Benzol gibt man einige Tropfen des gen. Reagenses und schüttelt um; nach einiger Zeit, bei größeren Gehalten sofort, tritt Bildung eines weißen Niederschlages von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin ein.

c) Thiophen. Was den in Form von Thiophen vorhandenen Schwefel anbelangt, so ist dessen Bestimmung nur bei Reinbenzol notwendig; das Thiophen kann kolorimetrisch, und zwar mit Hilfe der Isatinreaktion, bestimmt werden. Qualitativ führt man die Reaktion so aus, daß man in eine kleine Porzellanschale reine konzentrierte Schwefelsäure gießt, diese etwa mit 1 ccm Benzol überschichtet und

[148]) s. Journ. Soc. Chem. Ind. 51, 193 T (1932).

jetzt einige Krystalle Isatin zufügt; bei Anwesenheit von Thiophen entsteht eine schöne dunkelblaue Farbe. Trotzdem diese Methode lange bekannt ist, sind die Anschauungen über ihre Brauchbarkeit bei quantitativen Bestimmungen vielfach verschieden. Auch werden die bei verschiedenen Thiophenkonzentrationen auftretenden Farben nicht immer gleich angegeben. Die Ursache hierfür dürfte in der Hauptsache in folgendem liegen: Setzt man zu einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure eine Probe thiophenhaltigen Benzols, so muß man die Probe sofort schütteln, ohne sie auch nur ein paar Minuten stehen zu lassen, da nur bei sofortigem Schütteln die der angewandten Konzentration an Thiophen zugehörende Farbe auftritt. Schüttelt man z. B. eine Mischung von 50 ccm isatinhaltiger Schwefelsäure (0,3 g/Liter) und 1 ccm Benzol von 0,45% Thiophengehalt sofort nach dem Zusatz des Benzols während 5 Minuten und läßt 1 Stunde stehen, so erhält man eine dunkelblaue Färbung. Läßt man nach dem Zusatz des Benzols 5 Minuten stehen und schüttelt dann erst, so ist die Farbe violettgrün; läßt man 10 Minuten stehen und schüttelt, so ist die Farbe nach einer Stunde nur mehr grün. Bei der kolorimetrischen Untersuchung eines Benzols auf Thiophen arbeitet man so, daß man neben der Probe eine Reihe von Vergleichsbenzolen in gleicher Weise untersucht. Geht man jetzt so vor, daß man in die vorbereiteten Meßzylinder nacheinander Isatinschwefelsäure und Benzol einfüllt und dann die einzelnen Proben nacheinander schüttelt, so erhält man keine den wirklichen Gehalten entsprechende Resultate, da die einzelnen Benzolproben, bevor sie geschüttelt wurden, verschieden lang über der Schwefelsäure gestanden haben. Schüttelt man 1 ccm Benzol mit 0,45% Thiophen mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 5 Minuten und setzt dann 25 ccm isatinhaltige Schwefelsäure hinzu, so tritt überhaupt keine Verfärbung mehr auf; die Mischung zeigt die reine Farbe der Isatinschwefelsäure. Überschichtet man andererseits eine Probe Isatinschwefelsäure mit thiophenhaltigem Benzol, läßt 1 Stunde lang ruhig stehen, so zeigt das abpipettierte Benzol eine starke Abnahme an Thiophen — in einem besonders untersuchten Fall fiel der Gehalt an Thiophen, bestimmt durch Verbrennung nach Grote, von ursprünglich 0,20% auf 0,04%! Hieraus ergibt sich dann für die Ausführungsform für die kolorimetrische Bestimmung des Thiophens folgende Vorschrift: Zu je 50 ccm Isatinschwefelsäure (enthaltend 0,3 g Isatin pro 1 Liter) gibt man 1 ccm des zu untersuchenden Benzols und schüttelt sofort während 5 Minuten, läßt dann die Probe 1 Stunde stehen und vergleicht die aufgetretene Farbe mit Standardproben. Bei dieser Art

der Durchführung ergaben die verschiedenen Thiophenkonzentrationen folgende Farben:

0,50%	dunkelviolettblau	
0,40%	dunkelviolettblau	mit abnehmendem
0,30%	dunkelviolettblau	Blau
0,20%	dunkelviolettblau	
0,10%	hellviolett	
0,05%	gelbgrün	
0,00%	gelb.	

Bei stärkeren Konzentrationen muß mit thiophenfreiem Benzol verdünnt werden.

Für genaue quantitative Bestimmungen kann man die Fällung des Thiophens mit Quecksilbersulfat nach Dénigès[149]) in folgender Ausführung anwenden: In eine weithalsige Glasstöpselflasche gibt man zu 100 ccm Quecksilbersulfatlösung 10 ccm Benzol, schüttelt während 1 Stunde auf der Schüttelmaschine und läßt über Nacht absitzen. (Nach längerem Stehen läßt sich der Niederschlag besser vom Glas entfernen und auch besser filtrieren.) Als Filter benützt man eine Glasnutsche, deren Filterfläche mit einer Scheibe aus dichtem Filtrierpapier abgedeckt ist. Der Rückstand wird mit Wasser auf die Nutsche gebracht und abgesaugt, mit warmem Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Thiophen reagiert mit Quecksilbersulfat unter Bildung einer unlöslichen Komplexverbindung. $(HgO \cdot HgSO_4)_2 C_4H_4S$; 1 g der Additionsverbindung entspricht demnach 0,0757 g Thiophen.

d) Acidität (Spuren von schwefliger Säure). 50 ccm des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 ccm vorher neutralisiertem Alkohol verdünnt und gegen Methylorange als Indikator mit n/10 Natronlauge titriert.

e) Schwefelwasserstoff. 500 ccm Benzol werden mit Natronlauge auf der Schüttelmaschine ausgeschüttelt; die Lauge wird dann in den Kattwinkel-Apparat (s. S. 181) gebracht und mit Salzsäure zersetzt. Weiterbehandlung s. S. 182.

f) Elementarer Schwefel. Das zu untersuchende Benzol wird erst mit Lauge von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff befreit und mit Wasser nachgewaschen. 100 ccm dieses vorgereinigten Produktes werden mit 1 ccm Quecksilber längere Zeit geschüttelt. Weiterbehandlung s. S. 182.

[149]) Préc. Chim. Anal. Ausg. 1930, I, S. 221.

Sachverzeichnis